JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

CHEMIE

GEGRÜNDET

VON

OTTO LINNÉ ERDMANN.

HUNDERT UND DREIUNDFÜNFZIGSTER BAND.

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

JOURNAL

FÜR

PRAKTISCHE

41603

CHEMIE

NEUE FOLGE

HERAUSGEGEBEN

VON

ERNST VON MEYER.

BAND 45. – 46

LEIPZIG, 1892.

VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

INHALT

des fünfundvierzigsten Bandes.

(Neue Folge.)

Erstes Heft.

(31. December 1891.)

Seite

Ad. Claus: Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie 1

Mittheilungen aus dem chemischen Institut der Universität Kiel.

12. C. Stoehr: Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β-Reihe 20

H. Decker: Zur Kenntniss des sogenannten γ-Bromchinolin 47

A. Michael und O. Schultess: Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren 55

E. von Meyer: Zur Polymerisation der Nitrile 63

Zweites und drittes Heft.

(30. Januar 1892.)

M. Ikuta: Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Chinone: Synthese von Benzofurfuran-Derivaten. (Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Clark-Universität, Worcester) 65

L. Lederer: Synthese sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate (1. Mittheilung) 83

P. Jannasch: Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben im Sauerstoffstrome

Seite

bei Glühtemperatur und Auffangen der Produkte in Wasserstoffsuperoxyd-Lösung:

P. Jannasch u. V. Wasowicz: Analyse von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment 94

P. Jannasch: Bemerkung zu vorstehender Abhandlung 101

P. Jannasch u. K. Aschoff: Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien . . . 103

P. Jannasch: Einfache Methoden zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes:

I. P. Jannasch u. K. Aschoff: Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom . . 110

II. P. Jannasch u. Th. Bickes: Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Ausfällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung . 111

III. P. Jannasch u. Th. Bickes: Analyse des Bleiglanzes auf trockenem Wege durch Erhitzen desselben in einem mit Brom beladenen Luftstrome 113

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. F. Flawitzky in Kasan.

1. F. Flawitzky: Ueber das rechtsdrehende Terpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder (Pinus cembra L.) 115

2. B. Kuriloff: Untersuchung der Terpene des Oeles aus dem Tannenharze (Pinus abies) 123

C. Schall: Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode, auch unter stark vermindertem Druck 134

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.

XCIX. C. Willgerodt: Die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe 144

C. Rammelsberg: Ueber einige Salze der Unterphosphorsäure 152

Viertes, fünftes und sechstes Heft.

(14. März 1892.)

H. Decker: Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Chinolin- und Acridinreihe 161

O. Widman: Zur Nomenclatur stickstoffhaltiger Kerne . . 200

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie der Chromammo-

Seite

niakverbindungen: IV. Ueber Rhodanchromammoniakverbindungen 213

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

C. Ad. Claus: Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins . . 222

CI. Ad. Claus u. H. Howitz: Ueber die Halogenalkylate der Oxychinoline und über die Zersetzung derselben durch Alkali und durch Silberoxyd 236

S. M. Jörgensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen. X. Ueber die Rhodosochromsalze . . . 260

S. M. Jörgensen: Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen. III. 274

Nic. Teclu: Ein neuer Laboratoriumsbrenner 281

R. Fresenius: Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen 287

P. Heermann: Versuche zur Darstellung neuer organischer Phosphorverbindungen 296

Al. Saytzeff: Zur Frage über die Stereoisomerie der Oel- und Elaidinsäure 300

F. Kehrmann: Berichtigung 303

Redactionelle Berichtigung 304

Druckfehlerberichtigungen 304

Siebentes und achtes Heft.

(11. April 1892.)

Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.

26. Abhandlung. F. Stohmann u. H. Langbein: Ueber den Wärmewerth von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen und Phenolen 305

O. T. Christensen: Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen.

IV. Ueber Rhodanchromammoniakverbindungen (Schluss) 356

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CII. Ad. Claus: Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxime 377

CIII. Ad. Claus: Ueber die Alkylderivate der Chinaalkaloïde 398

R. Schneider: Ueber die Reduction des Kaliumplatin-Sulfo-

stannats und über ein neues Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins, das Kalium-Sulfoplatosat 40
L. Lederer: Ueber Amido- und Methylamidocrotonylanilid . 41
Derselbe: Zur Nomenclatur der Pyrazolone (Herrn L. Knorr zur Antwort) 41
P. C. Freer: Zur Kenntniss des Acetessigesters 41
O. Probst: Notiz über Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs und Harnstoffs 41

Neuntes, zehntes und elftes Heft.

(19. Mai 1892.)

G. Tammann: Beiträge zur Kenntniss der Metaphosphate . 41
Calorimetrische Untersuchungen von F. Stohmann.
27. Abhandlung: J. Stohmann u. Cl. Kleber: Hydrirung geschlossener Ringe und die Constitution der Camphersäure vom thermochemischen Standpunkte 47
J. T. Carrick: Ueber ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther: α-Cyanzimmtsäureäther. (Mittheilung aus dem Laboratorium von E. v. Meyer.) 50
H. Schjerning: Beiträge zur Chemie des Mangans . . . 51
Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.
CIV. G. N. Vis: Ueber das Ortho-Oxäthyl-ana-Acetylamidochinolin (Analgen) 53
CV. P. Heermann: Ueber den α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther und einige Derivate desselben . . . 54
CVI. C. Willgerodt: Zur Beurtheilung der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann und J. Messinger 55
CVII. Ad. Claus: Victor Meyer und die Oxime . . 55

Zwölftes Heft.

(4. Juni 1892.)

W. Markownikoff: Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen (Erster Theil.) 561
A. Michael: Zur Constitution des Natriumacetessigäthers . 580
J. Bertram und H. Walbaum: Ueber Lavendelöl und Bergamottöl 590
A. Ehrenberg und C. Purfürst: Zur Kenntniss des Aconitins. (Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt) . 604
F. Gaess: Ueber Nitro-β-Naphtole 614

Untersuchungen
aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCVIII. Zur Kenntniss der Oxime und der sogenannten Stereochemie;

von

Ad. Claus.

Auf meine kürzlich in diesem Journal[1]) unter dem gleichen Titel veröffentlichte Abhandlung, in welcher ich der Behauptung:

„dass die stereochemische Hypothese allein im Stande sei, eine Erklärung der für die Hydroxylaminderivate des Benzils festgestellten Isomerieerscheinungen zu geben, also nothwendig sei,“

entgegentrat, ist soeben von Auwers und Meyer in dem neuesten Heft der Berliner Berichte[2]) eine Entgegnung erfolgt, mit deren Widerlegung ich keinen Tag zögern möchte, auch

[1]) Bd. 44, 312.

[2]) Ber. 24, 3267. Es hat mich nicht wenig überrascht, die citirte Entgegnung von Auwers und Meyer, obgleich sie irgend eine neue Thatsache nicht enthält, in den Berichten der chemischen Gesellschaft zu Berlin abgedruckt zu sehen. Soviel ich mich erinnere, war es die mir auch in ihrer Form anstössige Verweigerung, meine Entgegnung auf einen gegen mich gerichteten und in denselben Berichten abgedruckten Angriff in diese Berichte aufzunehmen, weil meine Entgegnung neue Thatsachen nicht enthielte, welche mich vor 4 oder 5 Jahren veranlasste, der ewigen Nörgeleien seitens Redaction und Publikationscommission müde, die Ehre der Mitgliedschaft dieser Gesellschaft ganz zu quittiren. Es sollte mich freuen, da die chemische Gesellschaft in Berlin nun doch einmal den Namen „Deutsche“ führt, wenn in der That jetzt endlich dafür Sorge getragen wäre, dass betreffs der Aufnahme ihrer Aufsätze in die Berichte die Behandlung der Mitglieder, welche Jahre lang die vielseitigsten und mannigfachsten Klagen gezeitigt hat, eine gleichmässigere und coulantere würde.

wenn ich dadurch gezwungen werde, das Erscheinen eines zweiten Aufsatzes, welcher die isomeren Oxime von Monoketonen und Aldehyden behandeln soll und der Redaction dieses Journales schon angemeldet war, noch für einige Zeit hinauszuschieben.

Zunächst machen Auwers und Meyer mir den Vorwurf (a. a. O. S. 3267), „ich hätte in meiner Abhandlung einen Umstand unberührt gelassen, welcher für die behandelte Frage von entscheidender Bedeutung sei, nämlich die durch planmässige Versuche ermittelte Thatsache, dass

„das Benzophenon nur ein Oxim,
die monosubstituirten Benzophenone zwei Oxime,
die symmetrisch bisubstituirten Benzophenone wiederum nur ein Oxim liefern."

„Hieraus folgt" — heisst es dann weiter — „dass für die isomeren Oxime der Benzophenone ähnliche Formeln, wie sie Claus für die Benzilmonoxime construirt hat, unzulässig sind."

Ich muss gestehen: worauf sich das „Hieraus folgt etc." beziehen soll und woraus sich der letztere Satz folgern soll? — ist mir nicht verständlich. Uebrigens habe ich gegen den Satz selbst in Betreff des Inhaltes durchaus Nichts einzuwenden, habe ich doch niemals und nirgends behauptet, oder auch nur angedeutet, dass ähnliche Formeln, wie ich sie für das sogenannte γ-Monoxim des Benzils construirt habe, auch für die isomeren Oxime der Monoketone zulässig sein sollten oder könnten; und ich werde so Etwas auch niemals sagen oder auch nur denken können, da die Formel eines derartigen Nitrosoalkoholes, wie ich sie für das γ-Benzilmonoxim abgeleitet habe, zwei mit einander zusammenhängende CO-Reste voraussetzt, ein Monoketon aber bekanntlich nur einen CO-Rest enthält!

Wenn aber Auwers und Meyer sodann fortfahren:

„Da nun aber nach den zahlreichen hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen die Isomerie der Benzilmonoxime unzweifelhaft auf derselben Ursache beruht, wie die der Oxime substituirter Benzophenone, so etc. etc."

so muss ich denn doch gegen diese Art der Beweisführung auf das entschiedenste Einsprache erheben. Denn mir ist bisher noch keine Thatsache bekannt geworden, welche die absolute Analogie, d. h. die Gleichheit der Ursache für die Isomerieerscheinungen bei den sogenannten Benzilmonoximen einerseits und bei den asymmetrisch substituirten Beznophenonoximen andererseits so ausser allen Zweifel zu setzen vermöchte. Vor der Hand dürften vielmehr die über die isomeren Formen der Verbindungen der letztgenannten Classe vorliegenden Beobachtungen noch nicht einmal genügend sein, um die Annahme von physikalischer Isomerie zu ihrer Erklärung sicher auszuschliessen. Und auch Meyer und Auwers scheinen sich offenbar nicht im Besitze der Kenntniss von in dieser Hinsicht beweisenden Thatsachen zu befinden, denn sonst hätten sie doch wohl wenigstens eine solche angeführt und sich nicht mit der allgemeinen Redensart von den „zahlreich hierüber angestellten Experimentaluntersuchungen" begnügt. Dagegen befinde ich mich in der Lage, hier eine Beobachtung hervorheben zu können, die durchaus nicht zu Gunsten der Annahme spricht, die beiden Arten von Isomerie beruhten auf derselben Ursache: nämlich die Thatsache, dass die Aetherderivate (und zwar ebensowohl die mit Alkylen, wie die mit Säureresten) der beiden sogenannten Benzilmonoxime betreffs ihrer Schmelzpunkte das umgekehrte Verhältniss[1]) zu einander zeigen, wie die ihnen zu Grunde liegenden Oxime selbst, während die Schmelzpunktsbeziehungen der Aetherderivate bei den isomeren Benzophenonoximen, soweit darüber Bestimmungen vorliegen, dieselben, wie die der Oxime selbst, bleiben. Mag man nun auch den Schmelzpunktsbeziehungen an und für sich gerade keine hervorragende Bedeutung beilegen, jedenfalls einen Beweis für die Gleichheit der die Isomerien in beiden Fällen bedingenden Ursache wird man in dieser Thatsache nicht erblicken können, und mit der ganzen ersten „Erwägung" von Auwers und Meyer, die schon für sich allein, wie sie sagen, die Unzulänglichkeit der Claus'schen Darlegungen erweisen sollte,

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 44, 315.

ist es wohl, solange sie nicht andere Beweise aufführen können, Nichts!

Zugleich wird man aber nach dem Gesagten verstehen, weshalb ich in meiner neulich erschienenen ersten Abhandlung gerade mit Absicht die Hydroxylaminderivate des Benzils für sich allein, als ein für sich abgeschlossenes Kapitel, ohne jede Berührung der Oxime von Monoketonen u. s. w., behandelt habe. Ist damit denn auch der Eingangs citirte Vorwurf, den mir Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung betreffs dieses Punktes haben machen wollen, zur Genüge erledigt und zurückgewiesen, so kann ich es doch nicht unterlassen, hinzuzufügen, dass, wenn ich die drei von ihnen angeführten Thatsachen über die Oxime der Benzophenone (siehe S. 1) in Betracht zu ziehen Veranlassung gehabt hätte, ich jedenfalls nicht versäumt haben würde, die ebenso wichtigen Thatsachen, dass:

die gemischten fettaromatischen Ketone (Acetophenon etc.) nur ein Oxim,

die Aldehyde dagegen wiederum zwei Oxime liefern,

in gleicher Weise mit in die Discussion zu ziehen.

Mit Bezugnahme auf den Schlusspassus meiner Abhandlung, in welchem noch einmal ausdrücklich betont wird, dass eine stereochemische Hypothese zur Erklärung der besprochenen Isomerieerscheinungen in der Benzilgruppe durchaus unnöthig ist, äussern sich sodann auf S. 3268 Auwers und Meyer in einigen allgemeinen Bemerkungen über „die zur Zeit in der Chemie zur Verwendung gelangenden stereochemischen Formeln.“ Was sie in dieser Hinsicht von den

„mancherlei Bedenken, zu denen diese Formeln noch Anlass bieten“,

und von der Thatsache,

„dass man nicht immer in der Lage ist, mit ihrer Hilfe schon jetzt alle genetischen Beziehungen der in Frage kommenden Substanzen in vollkommen befriedigender Weise zu erklären“,

sagen, repräsentirt jedenfalls die wohlwollendste und im günstigsten Lichte dargestellte Form, in der man überhaupt, ohne der Wahrheit direct Abbruch zu thun, zur Zeit über diese Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs eine

Kritik abgeben kann. — Offenbar haben sich Auwers und Meyer zu diesem Zugeständnisse von der nicht ganz in Abrede zu stellenden Unzulänglichkeit ihrer stereochemischen Theorie in der Hoffnung entschlossen, dadurch meinen präcis gegen ihre Hypothese gerichteten zahlreichen Einwänden die Spitze abbrechen zu können, ohne auf dieselben im Einzelnen Rede stehen zu müssen; und das weitere freiwillige Geständniss:

> „dass sich z. B. für die Thatsache, dass aus der beständigen Modifikation des Monoxims in der Kälte bei weiterem Oximiren gerade die am wenigsten beständige Form des Benzildioxims entsteht, vorläufig auf Grund der räumlichen Vorstellungen eine Erklärung nicht beibringen lässt",

geht so leicht und gleichgültig über diesen wichtigen Punkt hinweg, dass es den Eindruck macht, als ob diese Thatsache nur von untergeordneter Bedeutung wäre und als ob nicht mit diesem Zugeständnisse geradezu die Unbrauchbarkeit dieser stereochemischen Hypothese wenigstens zur Erklärung dieser Erscheinungen ausgesprochen wäre. Um das Letztere eingehender nachzuweisen, nehme ich zur Vermeidung von Wiederholungen gleich noch den folgenden Absatz aus der Erwiderung von Auwers und Meyer hinzu, der seinem Inhalte nach mit dem soeben Erörterten in nächstem Zusammenhange steht und wörtlich folgendermassen lautet:

> „Man bedenke jedoch, dass stereochemische Formeln im Allgemeinen, — und ganz besonders im vorliegenden Falle von uns, — erst dann aufgestellt worden sind, nachdem zahlreiche mühevolle Versuche, Reactionen aufzufinden, welche auf eine verschiedene Constitution der fraglichen Körper deuten würden, immer von Neuem darauf hingewiesen hatten, dass eben dergleichen Structurverschiedenheiten nicht bestehen."

Wie aus meinen früheren Aeusserungen bekannt ist, bin ich der Letzte, der daran denken würde, die zahlreichen mühevollen und schliesslich doch lohnenden Untersuchungen über die sogenannten Benziloxime zu unterschätzen, welche unsere Wissenschaft Auwers und Meyer verdankt; allein was die Interpretation dieser Versuche, soweit sie einen Nachweis für die verschiedene Constitution zunächst der beiden

sogenannten Benzilmonoxime zu gewinnen anstrebten und in dieser Hinsicht von negativem Erfolge begleitet waren, anbetrifft, so kann ich mich der von Auwers und Meyer in dem vorstehend citirten Satze ausgesprochenen Auffassung durchaus nicht anschliessen. Denn um diese in dem bezeichneten Sinne negativen Resultate zu verstehen und zu erklären, braucht man noch lange nicht anzunehmen, „sie wiesen darauf hin, dass Structurverschiedenheiten überhaupt nicht bestehen", sondern der Grund, weshalb für die beiden isomeren Monohydroxylaminderivate des Benzils die meisten ihrer Reactionen nicht einen verschiedenen Verlauf nehmen, sondern die gleichen Umsetzungs-, resp. Zersetzungs-Produkte entstehen lassen, ist in viel natürlicherer Weise einmal in dem Umstande zu erblicken, dass die Eine der isomeren Verbindungen ungemein unbeständig ist und ausserordentlich leicht, auf den geringsten Anstoss hin, in die Andere übergeht, so dass wohl, wenn nicht in den meisten, so doch jedenfalls in vielen Reactionen das erhaltene Resultat gar nicht der unbeständigen Isomeren als solcher zugeschrieben werden darf: Dann aber stehen sich doch nach den von mir abgeleiteten Structurformeln die beiden sogenannten Benzilmonoxime in ihrer Constitution, vor Allem was die Construction des Kohlenstoffkernes und die Vertheilung des Stickstoff- und Sauerstoff-Gehaltes auf denselben betrifft, einander so nahe, dass man sich unter Berücksichtigung der für das Benzil bekannten Eigenschaften fragen muss, was den neigentlich aus den, den beiden folgenden Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-NO \\ \quad\quad\quad\| \\ C_6H_5-C-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C=NOH \\ \quad\quad\quad\quad| \\ C_6H_5-C=O \end{array}$$

entsprechenden Verbindungen z. B. bei der Zersetzung mit Wasser Anderes, als aus beiden in ganz gleicher Weise, unter Theilnahme von einem Molekül Wasser an der Reaction, Benzil und Hydroxylamin entstehen soll oder erwartet werden kann? Beruht ja doch der ganze Unterschied der beiden Structurformeln, soweit er für diese Umsetzung mit Wasser in Betracht kommt, nur in der verschiedenen

Stellung des Hydroxylwasserstoffatomes, ob es an dem einen oder an dem andern Sauerstoffatom angelagert ist, da für die Entstehung, ebenso wie für die Erklärung der Entstehung von Benzil die einfache oder doppelte Bindung der beiden mittleren Kohlenstoffatome durchaus gleichgültig erscheinen muss, umsomehr als nach dem heutigen Stand unserer Kenntnisse jedenfalls die beiden folgenden Formeln:

$$\begin{array}{ccc} C_6H_5-C-O & & C_6H_5-C=O \\ \| \quad\; | & \text{und} & \quad\; | \\ C_6H_5-C-O & & C_6H_5-C=O, \end{array}$$

für das Benzil gleich berechtigt sind.

Allein so schlimm, wie es Auwers und Meyer dargestellt haben, steht es in der That gar nicht um den auf Reactionsverschiedenheiten gegründeten Nachweis dafür, dass den beiden sogenannten Benzilmonoximen verschiedene Constitution zuzuerkennen ist; und es sind namentlich zwei chemische Thatsachen, und zwar ebenfalls gerade durch die Untersuchungen von Auwers und Meyer festgestellte, welche in dieser Hinsicht von Ausschlag gebender Bedeutung sind: Thatsachen, die ich übrigens auch schon in meiner vorigen Abhandlung speciell und deutlich genug in den Vordergrund gestellt zu haben glaubte! Das ist einmal das verschiedene Verhalten der beiden Monohydroxylaminderivate des Benzils bei ihrer Umsetzung mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin und zweitens der characteristische Umschlag in den gegenseitigen Schmelzpunktsbeziehungen, wie er sich beim Vergleich der beiden sogenannten Monoxime selbst nnd andererseits beim Vergleiche ihrer entsprechenden Aetherderivate in überraschender Weise herausstellt.

In der ersteren Hinsicht ist es nicht, wie Auwers und Meyer (S. 3268 unten) glauben, die chemische Thatsache, dass die beiden Monohydroxylamindervate ihre weitere Umsetzungsfähigkeit mit Hydroxylamin nicht unter den gleichen Umständen bethätigen, welche ich als die wichtigste hingestellt und der ich den Hauptwerth beigelegt habe, sondern, wenn ich diese Thatsache, die Auwers und Meyer als einen

„Unterschied des Grades und nicht der Art, der sehr wohl durch die Verschiedenheit der räumlichen Configuration bedingt sein kann“

bezeichnen, natürlich auch erwähnt und des Näheren besprochen habe, so habe ich doch im unmittelbaren Anschlusse daran (siehe meine Abh. S. 317) die Thatsache, dass aus dem unbeständigen sogenannten α-Monoxim das beständigere, aus dem beständigen sogenannten γ-Monoxim dagegen das äusserst unbeständige Dihydroxylaminderivat entsteht, hervorgehoben und sodann dieser „hervorragend wichtigen Erscheinung“, wie ich sie S. 317 meiner Abhandlung ausdrücklich bezeichne, nicht weniger als die drei ganzen folgenden Seiten gewidmet, um im Einzelnen auszuführen, dass diese Thatsache auf Grund räumlicher Vorstellungen nicht nur nicht erklärt, sondern dass sie überhaupt mit derartigen Vorstellungen gar nicht in Einklang gebracht werden kann. Offenbar ist mir diese Ausführung in vollem Maasse gelungen, sonst würden Auwers und Meyer nicht so kurz und mit dem ihnen abgezwungenen Bekenntniss, dass sie hier „vorläufig“ von ihren räumlichen Vorstellungen im Stiche gelassen würden, hinweggegangen sein: Aber wie dem gegenüber auf derselben Seite unten, eigentlich noch in derselben Gedankenfolge, Auwers und Meyer die Behauptung aufstellen können:

„Die einzige chemische Thatsache, welche Claus zu Gunsten der Annahme einer verschiedenen Constitution beider Körper anführen kann, besteht darin, dass sich das α-Monoxim in der Kälte durch überschüssiges Hydroxylamin leichter in ein Dioxim verwandeln lässt, als die γ-Verbindung, also nur ein Unterschied des Grades und nicht der Art etc. etc.“

das vermag ich nicht zu verstehen. Ja man könnte fast zu dem unheimlichen Gedanken verführt werden, meine geschätzten Heidelberger Collegen hätten mir ihre Widerlegung geflissentlich leicht machen wollen, wenn man ihre weiteren Aufstellungen liest, die thatsächlich folgendermassen lauten:

„Im Uebrigen (d. h. also ausser ihrer mehr oder weniger leichten Umsetzung mit Hydroxylamin) sind beide Ver-

bindungen, soweit sie bis jetzt untersucht sind, in allen Stücken völlig gleich:"

1) „Beide lösen sich mit gleicher Leichtigkeit in verdünntem Alkali, und zwar beide mit gelber Farbe."
2) „Die Alkalisalze beider Körper sind in concentrirter Lauge schwer löslich."
3) „Beide werden mit gleicher Leichtigkeit methylirt, benzylirt und in Säureester übergeführt."
4) „Die Säureester von beiden regeneriren bei gleicher Behandlung in derselben Weise die Oxime."
5) „Die völlige Gleichartigkeit der Bildungsweise beider Körper und des Zerfalls bei Spaltungsversuchen braucht kaum noch besonders hervorgehoben zu werden."

Abgesehen davon, dass die Characteristik der in diesen Sätzen zusammengefassten Thatsachen nicht durchweg ganz richtig, wenigstens sicher nicht vollständig gegeben ist, muss man sich zunächst fragen, was soll damit denn eigentlich hier bewiesen werden? Ist es wirklich ein Beweis, ja auch nur ein Anzeichen dafür, dass zwei empirisch gleich zusammengesetzte Verbindungen structuridentisch sein müssen, wenn sie beide in verdünnten Alkalien mit gleicher Leichtigkeit löslich sind, auch wenn sie sich beide mit gelber Farbe lösen und wenn die Alkalisalze beider durch concentrirte Lauge ausgesalzen werden? Und wenn sie beide gleich leicht Methyl-, Benzyl- etc. Aether, und Acetyl-, Benzoyl- etc. Ester bilden und aus letzteren beide bei gleicher Behandlung in derselben Weise wieder unverändert regenerirt werden? Wird das nicht Alles ganz genau ebenso auch für die beiden, den von mir entwickelten Formeln:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-NO \\ \quad\quad\;\; \| \\ C_6H_5-C-OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5-C=NOH \\ \quad\quad\;\; | \\ C_6H_5-C=O \end{array}$$

entsprechenden, structurverschiedenen Verbindungen passen können oder vielmehr zutreffen müssen? Ja, wenn man, und damit komme ich auf die oben nur berührte zweite chemische Thatsache zurück, hinzunimmt, dass der Uebergang der beiden sogenannten Benzilmonoxime in ihre Aether und Ester thatsächlich nicht gleichartig, wenn auch

etwa gleich leicht erfolgt, sondern dass die höher schmelzende sogenannte α-Verbindung Aether und Ester bildet, die durchweg niedriger schmelzen, als die entsprechenden Aether und Ester der niedriger schmelzenden γ-Verbindung: Ich sage, wenn man diese von Meyer und Auwers nicht berücksichtigte Thatsache mit in Betracht zieht, muss dann nicht gerade die Auffassung, welche die beiden Verbindungen in der Art, wie es meine oben aufgeführten Formeln thun, als structurverschieden anspricht, als die wahrscheinlichere und berechtigtere erscheinen? — Nicht anders verhält es sich auch mit dem letzten der oben citirten, von Auwers und Meyer gegen mich geltend gemachten Sätze: Zunächst ist auch hier die Ausdrucksweise von der

„völligen Gleichartigkeit der Bildungsweise beider Körper"

nicht ganz correct, insofern gerade von Auwers und Meyer nachgewiesen ist, dass unter bestimmten Umständen nur die eine, unter den entgegengesetzten (Temperatur-)Verhältnissen nur die andere isomere Verbindung gebildet wird; aber auch ganz abgesehen von dieser Ungenauigkeit: Was kann die Thatsache der völligen Gleichheit der Bildungsweise zweier Isomeren und des Zerfalles derselben bei Spaltungsversuchen für die Structuridentität derselben beweisen? Kennen wir nicht Dutzende und Aberdutzende, ja geradezu ungezählte Reactionen der Sulfonirung, Nitrirung etc., bei denen unter den gleichen Versuchsbedingungen zwei und auch wohl mehr Isomere erhalten werden, die auch in ihrem Zerfall bei der Spaltung unter gleichen Umständen und in derselben Weise wieder genau zu den gleichen Produkten führen, und an deren verschiedener Structur bekanntlich kein Chemiker zweifelt? Warum sollte dem gegenüber nun gerade in diesem Falle der Beweis für eine zunächst rein hypothetische Schlussfolgerung aus einer Thatsache hergeleitet werden können, von der wir aus Hunderten von bekannten Fällen auf das genaueste wissen, dass ihr eine derartige Beweiskraft nicht zuerkannt werden darf? — Sollte es wirklich später einmal gelingen, die Structuridentität für die sogenannten Benzilmonoxime zu beweisen; — die hier von Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung gegen meine Ausführungen zu diesem Zwecke hervorgebrachten Gründe

werden dabei keine andere, als eine durchaus nebensächliche, untergeordnete Rolle spielen können. Und soweit man annehmen muss, dass aus ihnen die wesentliche Grundlage dieser ganzen Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffes bestanden hat, ist es wirklich zu bedauern, dass nicht durch früheres energisches kritisches Vorgehen gegen dieselbe einem guten Theile der durch sie hervorgerufenen Aufregungen in unserer Wissenschaft vorgebeugt worden ist! —

Es folgen nun in der Erwiderung von Auwers und Meyer von S. 3269 an allgemeine Bemerkungen, welche speciell gegen die Auffassung des sogenannten γ-Benzilmonoxims als Nitrosostilbenalkohol gerichtet und eigentlich mehr subjectiver Natur sind. Bevor ich auf die Erörterungen dieser Punkte hier näher eingehe, will ich vorausschicken, dass sich ausser der von mir für die sogenannten Benziloxime entwickelten Theorie auch noch andere Anschauungen zur Erklärung der Verschiedenheit der isomeren Oxime auf structurchemischer Basis geltend machen lassen, wie ja z. B. in der höchst beachtenswerthen Theorie unseres jungen italienischen Fachgenossen Minunni[1]) bereits nicht ohne Erfolg eine solche hervorgetreten ist. Aufrichtig gestanden war es mir bei Abfassung und Veröffentlichung meines neulichen Aufsatzes in erster Linie weniger darum zu thun, eine neue Theorie über die Structurbeziehungen der Benzilhydroxylaminderivate aufzustellen und zu verfechten, als vielmehr darum, den kritischen Kampf gegen die Hypothese von der sogenannten Stereoisomerie der isomeren Oxime zu eröffnen und in lebhafteren Gang zu bringen. Allein um in diesen Kampf gegen die Stereochemie des Stickstoffes mit Erfolg eintreten zu können, war es nöthig, mit einer bestimmten fertigen structurchemischen Auffassung der Isomerieerscheinungen wenigstens einer Classe von Oximen vorzugehen, um der seitens der Vertreter der Stickstoffstereochemie von vorneherein aufgestellten und immer wieder vorgeschobenen Behauptung, ihre Hypothese sei zur Erklärung dieser Isomerien allein fähig und unentbehrlich, thatsächlich den Boden zu entziehen.

[1]) Gazz. Chim. Ital. 21, 113.

Wenn ich mich bei dieser Gelegenheit betreffs meiner Ansicht über die Bedeutung äussern soll, welche den aus stereographischen Betrachtungen sich ableitenden räumlichen Vorstellungen in unserer Wissenschaft gegenwärtig im Allgemeinen beizumessen ist, so muss ich mich vor Allem ausdrücklich gegen die Voraussetzung verwahren, als ob ich derartige Anschauungen überhaupt unterschätzte. Allein es ist für die Anwendung derselben von der höchsten Wichtigkeit, wohl zu unterscheiden, ob sie zur Erklärung rein physikalischer Erscheinungen dienen, oder ob sie auch die Grundlage zur Ableitung und Interpretation ausgesprochen chemischer, sich durch verschiedene, und zwar nicht nur verschiedengradige, sondern auch verschiedenartige Reactionsfähigkeit documentirender, Eigenschaften bilden sollen. Während in ersterer Beziehung, namentlich bei dem Kapitel von den optisch verschiedenen Modificationen der Glieder bestimmter Körperklassen heute wohl kein Chemiker auf die elegante Erklärungsweise durch räumliche Vorstellungen verzichten möchte, obgleich selbst bei dieser so engen Begrenzung des Gebietes die uns bislang bekannten Thatsachen noch lange nicht mit den aus diesen räumlichen Begriffen sich nothwendig folgernden Consequenzen gleichen Schritt zu halten vermögen: steht es in jeder Richtung wesentlich anders, sobald Unterschiede zweifellos chemischer Natur — und nur, wenn das der Fall ist, hat die Bezeichnung „Stereochemie" logischer Weise Berechtigung — bei durchaus gleicher Structurbeziehung der atomistischen Bestandtheile einzig und allein aus deren räumlichen Beziehungen hergeleitet werden sollen. In diesem Falle handelt es sich, wie ich auch schon früher[1]) angedeutet habe, um eine Auffassung, die geradezu einen Bruch mit dem ganzen Begriff von der chemischen Thätigkeit der Materie bedeutet, wie er sich in den letzten 3 Jahrzehnten allmählich entwickelt und in der heutigen Structurtheorie — das wird man gewiss nicht in Abrede stellen können — einen wissenschaftlich berechtigten und ebenso streng wissenschaftlichen

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 266.

Ausdruck gefunden hat. Nun sei dem gegenüber allerdings ohne Weiteres zugegeben, dass auch ich in dieser heutigen Structurchemie bei weitem nicht die unverbesserbare Darstellung der absoluten Wahrheit erblicke; aber soweit man sie auch von der letzteren noch entfernt erachten mag, — unbestreitbar liegt in unserer Structurtheorie die logisch berechtigte Zusammenfassung einer derartigen Summe von thatsächlicher chemischer Erkenntniss vor, dass man, um sich ihrer bisher sicheren und zuverlässigen Führung zu entschlagen, mit Recht schon ein weitgehendes und vielseitiges Material an exacten, gründlich durchgeführten, zweifellos festgestellten und überzeugend beweisenden Forschungen verlangen kann und verlangen muss! Das aber ist es gerade, was die Bestrebungen, welche zu Gunsten von stereochemischen Theorien in der oben präcisirten Bedeutung der Bezeichnung angestellt worden sind, bis auf den heutigen Tag sämmtlich als schwerer Vorwurf trifft: dass sie die neue Theorie als unabweisbar und als unwiderleglich bewiesen hinstellen auf Grund vereinzelter, im Verhältniss zu der Masse des entgegenstehenden Materiales geradezu dürftig erscheinender, vor Allem aber zum Theile noch nicht einmal genau, sicher und vollständig studirter Beobachtungen!

Ohne die in Bezug auf das Gesagte besonders characteristischen Wandlungen, welche offenbar gerade aus eben diesem Grunde manchen dieser Beobachtungen, resp. der aus ihnen abstrahirten Auffassung, erwachsen sind, hier im Einzelnen weiter zu berühren, wird man die Anwendung der Stereochemie als einer in ihrer Berechtigung nachgewiesenen Theorie in unserer Wissenschaft mindestens für übereilt und verfrüht bezeichnen müssen; und in diesem Sinne habe ich es für eine sehr wichtige Aufgabe, mit deren Inangriffnahme nicht länger zu zögern war, gehalten, zunächst die für die Benziloxime so bestimmt ausgesprochene Behauptung:

„Es sei nachgewiesen, dass diese Verbindungen gleiche Structur besitzen, und die Isomerie derselben könnte daher — wenigstens bei dem heutigen Standpunkte der

theoretischen Chemie — nur auf stereochemischem Wege zu erklären versucht werden[1])."

in deutlicher, nicht misszuverstehender Weise auf ihren wahren Werth zurückzuführen.

Wie schon oben bemerkt, habe ich gegenüber dem Nachweis, dass die isomeren Hydroxylaminderivate des Benzils nicht als structuridentisch aufzufassen sind, auf die eingehendere Begründung der von mir zur Erklärung dieser Isomerieerscheinungen aufgestellten Structurformeln den geringeren Nachdruck gelegt; um so weniger möchte ich aber gerade deshalb jetzt irgend eine derjenigen Bemerkungen ohne Widerlegung lassen, mit denen Auwers und Meyer der Auffassung des sogenannten γ-Benzilmonoximes als Nitrosostilbenalkohol haben entgegentreten wollen.

Dem ersten Einwand, den Auwers und Meyer machen, indem sie meinen:

„Dass ein derartiger Alkohol mit Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-OH \end{matrix} + N\begin{cases} OH \\ H \\ H \end{cases} = \begin{matrix} C_6H_5-C-NO \\ \| \\ C_6H_5-C-N\overset{H}{\underset{OH}{}} \end{matrix} + H_2O$$

reagiren soll, schiene ihnen nichts weniger als „vollkommen einfach und natürlich, da ja gerade der Carbonyl- und der Hydroxyl-Sauerstoff durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Hydroxylamin ausgezeichnet sind."

ist schon in meiner ersten Abhandlung wohl genügend entgegengetreten, indem dort (S. 330) ausdrücklich hervorgehoben ist, dass bis jetzt noch kein ähnliches Nitrosocarbinol bekannt ist und ein Grund, warum ein solches unfähig sein soll, mit Hydroxylamin zu reagiren, nicht wohl einzusehen ist, auch nicht in dem Umstand liegt, dass der

[1]) Diese Worte sind dem letzten Satze der Auwers-Meyer'schen Entgegnung entnommen, mit dem dieselben ihre Erwiderung schliessen; und dieser Schlusspassus muss um so mehr befremden, als Auwers und Meyer mir auf alle die Einwürfe, in denen ich ihnen verschiedentlich (v. S. 319, 320, 328, 324, 325) nachgewiesen habe, wie sich ihre stereochemischen Formeln in ihren eigenen Consequenzen selbst widerlegen, eine jede Antwort schuldig geblieben sind.

Carbonylsauerstoff in der bekannten, characteristischen Weise mit Hydroxylamin reagirt. Wenn aber einmal anzunehmen ist, dass eine Reaction zwischen einem solchen Nitrosoalkohol und Hydroxylamin erfolgen kann, dann kann, meiner Ansicht nach, keine andere „einfacher und natürlicher" erscheinen, als diejenige, welcher von mir in der oben angeführten, von Auwers und Meyer citirten Gleichung Ausdruck gegeben ist.

> Auch die zweite Bemerkung von Auwers und Meyer: „Nicht minder merkwürdig sei die Annahme, dass eine derartige Nitrosoverbindung beständiger sein solle, als der entsprechende Isonitrosokörper, das Oxim."

kann doch weiter keinen Anspruch machen, als höchstens den einer subjectiven Ansicht. Und wenn diese Ansicht von der geringen Beständigkeit der Nitrosoverbindungen mit den bekannten Arbeiten V. Meyer's, auf die er hinweist, auch vollkommen in Einklang steht, so kann sie andererseits in der hier ausgesprochenen Allgemeinheit ebenso bestimmt nicht mehr anerkannt werden, seitdem man die zahlreichen interessanten Untersuchungen von Willgerodt kennt, nach denen Nitrosoverbindungen nicht nur existiren, sondern sogar als recht beständige Verbindungen erscheinen, die durchaus nicht die ihnen von Auwers und Meyer so bestimmt zugeschriebene Neigung, in Isonitrosoverbindungen überzugehen, besitzen. In ganz gleicher Weise ist die von Auwers und Meyer an diese Bemerkung über die Nitrosoverbindungen angeknüpfte Exemplification auf die Oxime von Ketonen „als im Allgemeinen recht beständige Substanzen, die nur unter dem Einflusse energisch wirkender Agentien molekulare Umlagerungen erleiden" — eine logisch durchaus unberechtigte. Denn abgesehen davon, dass ja gerade über die Frage noch gestritten wird, ob die beständigen Oxime die Isonitrosogruppe (HO.N) mit ihren beiden Stickstoffvalenzen an den Carbonylkohlenstoff gebunden, und nicht — wie z. B. nach Minunni's Hypothese — in anderer Bindungsweise enthalten, handelt es sich hier bei dem sogenannten α-Benzilmonoxim, für welches auch ich den Isonitrosorest annehme, um die Beziehung dieses

Restes zu der ihm benachbarten Carbonylgruppe, also zu einer Gruppe, wie eine solche in den zum Vergleiche herangezogenen Oximen von Ketonen gar nicht enthalten ist.

„Vor allem aber", sagen Auwers und Meyer S. 3270, „steht die Claus'sche Formel des γ-Benzilmonoxims im schärfsten Widerspruch mit der Thatsache, dass der Benziläther dieses Oxims sich glatt bildet, wenn man in der Kälte α-Benzylhydroxylamin auf Benzil einwirken lässt."

Wenn sie aber zum Nachweise dieser Behauptung fortfahren:

„Und den einzigen, naturgemässen Ausdruck der obigen Reaction bietet die Gleichung:

$$\begin{matrix} C_6H_5-CO \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + H_2N.O.C_7H_7 = \begin{matrix} C_6H_5-CN.OC_7H_7 \\ | \\ C_6H_5-CO \end{matrix} + H_2O",$$

so ist das Letztere eben nicht richtig; vielmehr haben Auwers und Meyer dabei ausser Acht gelassen, dass für das Benzil auch noch mit einer anderen Constitutionsformel, nämlich der Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-O \\ \| \quad | \\ C_6H_5-C-O \end{matrix}$$

zu rechnen ist. Mit Zugrundelegung dieser Formel aber stellt sich die Umsetzung in der ersten Phase nach dem folgenden Schema dar:

$$\begin{matrix} C_6H_5-C-O \\ \| \quad | \\ C_6H_5-C-O \end{matrix} + H_2.N.O.C_7H_7 = \begin{matrix} C_6H_5-C-O \\ \| \quad \downarrow \\ C_6H_5-C\rightarrow N.O.C_7H_7 \end{matrix} + H_2O,$$

und wenn nun Auwers und Meyer in dem Vorgange, dass nicht die rechts geschriebene Gruppe als einheitlicher Rest mit den zwei Stickstoffvalenzen sich so, wie es die Pfeile andeuten, als Ganzes einerseits mit dem Carbonylkohlenstoff, andererseits mit dem Sauerstoff verbindet, sondern, unter Zerfall in zwei einwerthige Reste, einestheils als Nitrosogruppe an den Kohlenstoff tritt, anderntheils als Benzylrest den

Sauerstoff sättigt — ich sage, wenn Auwers und Meyer in der Entstehung der Verbindung von der Constitution:

$$\begin{array}{l} C_6H_5-C-O-C_7H_7 \\ \qquad\quad\;\; \| \\ C_6H_5-C-NO \end{array}$$

auch nach dieser Auffassung noch eine Annahme erblicken wollen, mit der „man synthetischen Beweisen überhaupt jede Bedeutung absprechen würde“ — dann hätten sie consequenter Weise schon lange auf jede Bedeutung synthetischer Beweise verzichtet haben müssen. Denn, um aus der grossen Anzahl von hieher passenden Beispielen nur ein möglichst einfaches und naheliegendes auszuwählen: Hätte man nicht z. B. zu demselben Schluss betreffs der Unzuverlässigkeit synthetischer Beweise auch schon gelangen müssen, als man fand, dass beim Nitrosiren des Phenols nicht eine andere, sondern dieselbe Substanz entsteht, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Chinon gebildet wird? —

Auf Grund ihrer, in den vorstehenden Erörterungen, wie ich hoffe, genügend und überzeugend widerlegten Anschauungen gelangen dann schliesslich Auwers und Meyer zu dem Einwurf, dass, wenn einem der beiden Benzilmonoxime die Formel eines Nitrosoalkohols gegeben werden sollte, dieses nur die α-Verbindung sein könnte; und sie fügen hinzu, dass dann aber diese Hypothese gerade den Zweck verfehlen würde, zu welchem sie von mir ersonnen worden sei.

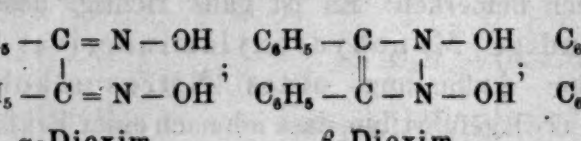
Dazu muss ich bemerken: Es ist ganz richtig, dass ich für das beständige Monohydroxylaminderivat des Benzils zu der Auffassung eines Nitrosoalkoholes wesentlich dadurch geführt bin, dass ich nach einer Erklärung für die Thatsache suchte, dass aus ihm das ganz unbeständige Dihydroxylaminderivat, dagegen aus dem unbeständigen α-Monoxim das beständige α-Dioxim entsteht. Diese Thatsache, die nach meiner Theorie vollkommen erklärt wird, halte ich gegenüber dem Mangel an sonstigen prägnanten chemischen Unterschieden, welche für die isomeren Benziloxime festgestellt sind, für so wichtig, dass eine jede Theorie, die für sie keine genügende Erklärung bietet, unzu-

reichend erscheinen muss: Von der stereochemischen Anschauung haben Auwers und Meyer selbst ausdrücklich zugestanden, dass dieselbe vorläufig eine Erklärung für diese Thatsache beizubringen nicht gestattet!

Obgleich Auwers und Meyer S. 3271 erklären, auf meine Auffassung der sogenannten Benzildioxime näher einzugehen, erscheine ihnen unnöthig, da die Formeln derselben auf die der Monoxime begründet seien und „mit diesen von selbst dahinfielen", fügen sie doch hinzu:

> „Es darf indessen beiläufig daran erinnert werden, dass nach unseren Versuchen aus allen drei Dioximen bei gewöhnlicher Temperatur und unter den gleichen Versuchsbedingungen dasselbe Oxydationsprodukt entsteht, während nach der Claus'schen Hypothese dieser Körper aus drei Verbindungen von gänzlich verschiedener Constitution unter völliger Verschiebung der Bindungen hervorgehen würde!"

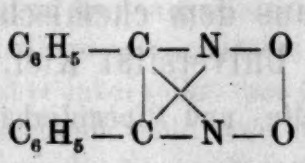
Offenbar sind hier die auffallenden Ausdrücke „gänzlich verschiedene Constitution" und „völlige Verschiebung der Bindungen" gewählt, um den Eindruck nahezulegen, als ob diese Entstehung desselben Oxydationsproduktes aus den drei Isomeren mit den von mir für dieselben entwickelten Constitutionsformeln im Widerspruche stände, und nicht vielmehr in denselben seinen höchst einfachen und natürlichen Ausdruck fände. Nach meiner Auffassung, welche für die drei Dihydroxylamin-Derivate des Benzils die folgenden drei Constitutionsformeln entwickelt:



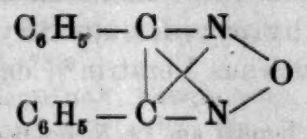
α-Dioxim. β-Dioxim. γ-Dioxim.

beruht der Unterschied der drei Isomeren einmal darin, dass die vier zweiten Valenzen, mit denen die zwei mittleren Kohlenstoffatome und die zwei Stickstoffatome, ausser ihrer einfachen Verkettung, an dem Zusammenhalt des Stammkernes betheiligt sind, in ihnen in verschiedener Weise iher Ausgleichung finden, und zweitens, wenigstens für die γ-Verbindung im Gegensatze zur α- und β-Verbindung

noch darin, dass die zwei Wasserstoffatome, die aus den Hydroxylaminmolekülen herrühren, verschieden gebunden sind. Nun bei der Oxydation, die in der Wegnahme dieser Wasserstoffatome besteht, fällt also dieser zweite Unterschied für das entstehende Produkt von selbst weg, und indem weiter die zwei Sauerstoffatome sich gegenseitig binden und damit den Sechserring $C_2N_2O_2$ schliessen, wird für die oben erwähnten vier zweiten Valenzen die Bedingung erfüllt, unter der sie sich zu einer centralen Bindung vereinigen können. Dieses muss selbstverständlich immer nur in der nämlichen einzig möglichen Form erfolgen, einerlei wie vorher diese vier Valenzen gebunden waren, und so ergibt sich denn von selbst der Schluss, dass die Unterschiede in der Constitution der drei sogenannten Benzildioxime, wie sie die von mir entwickelten, oben citirten Formeln ausdrücken, für das bei der Oxydation entstehende Produkt absolut nicht zur Geltung kommen können, und dass dieses also für alle drei Isomere das nämliche, entsprechend der folgenden Formel, sein muss:



Wie man sieht, basirt diese Auffassung, welche für die drei isomeren Dioxime trotz ihrer „gänzlich verschiedenen Constitution“ zu demselben Oxydationsprodukt führt, genau auf dem gleichen Principe, nach welchem sich auch die vollkommen analoge, nur einen Fünferring statt des Sechserringes enthaltende, Constitutionsformel[1]):



für das einzige Benzildioximanhydrid, das Diphenyl-Furazan, ableitet. — Wie weit es berechtigt ist, die beschriebenen, die Bildung dieser Verbindungen bedingenden Vorgänge als

[1]) Dieses Journ. [2] 44, 335.

eine „völlige Verschiebung der Bindungen“ zu bezeichnen, möge zunächst unbesprochen bleiben. —

In den vorstehenden Erörterungen glaube ich keinen der von Auwers und Meyer in ihrer Entgegnung gegen mich vorgebrachten Punkte unbeantwortet resp. unwiderlegt gelassen zu haben. Um so mehr aber, denke ich, kann ich mich über ihre, auch noch einmal am Schlusse ihrer Entgegnung wiederholte, Versicherung:

„Nach alledem müssten sie den Claus'schen Versuch, die Isomerie der Benziloxime structurchemisch zu erklären, für gescheitert bezeichnen“

ohne weitere Bemerkung hinwegsetzen. — Denn wenn wirklich gegen diesen meinen Versuch, um ihn scheitern zu machen, Nichts weiter vorgebracht werden kann, als Das, was Auwers und Meyer vorgebracht haben, dann werde ich mit dem Erfolge zufrieden sein können.

Freiburg, i/B. 17. November[1]) 1891.

Mittheilungen aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.

12. Ueber Pyridin- und Piperidinbasen der β-Reihe;

von

C. Stoehr.

Die Basen der β-Reihe waren bisher von allen Pyridinbasen am schwersten zugänglich und aus diesem Grunde auch am wenigsten untersucht. Ihre Bildung konnte zwar vielfach beobachtet werden, doch stets waren es nur geringe Mengen, die sich erhalten liessen, namentlich als Zersetzungsprodukte von Alkaloïden, so das β-Methylpyridin aus Strychnin[2]), aus Brucin[3]) und wahrscheinlich auch aus Veratrin[4]), das β-Aethylpyridin

[1]) Die vorstehende, bereits am 19. November bei der Redaction eingelaufene Abhandlung musste in Folge des Setzerstreiks leider eine Verzögerung um 4 Wochen in ihrer Drucklegung erleiden.

[2]) Stoehr, Ber. **20**, (1887), 810 u. 2727; dies. Journ. [2] **42**, 399. — Loebisch u. Malfatti, Monatshefte **9**, 632.

[3]) Berend u. Stoehr, dies. Journ. [2] **42**, 419.

[4]) F. B. Ahrens, Ber. **23**, (1890), 2706.

aus Cinchonin[1]) und Brucin[2]); auch das β-Propylpyridin[3]) soll sich bilden beim Destilliren von Nicotin durch glühende Röhren. Unter den Pyridinbasen des animalischen Theeres dagegen, sowie des Steinkohlentheeres wurde bis jetzt nur das erste Glied der Reihe, das β-Methylpyridin (β-Picolin)[4]) vorgefunden und auch hier tritt dasselbe nur in sehr untergeordneter Menge auf, während bekanntlich das Isomere der α-Reihe den wesentlichsten Bestandtheil bildet vom Picolin des Theeröles. Seine Isolirung ist daher auch mit mannigfachen Schwierigkeiten verknüpft.

Auf synthetischem Wege war in der β-Reihe bisher gleichfalls nur das Methylpyridin dargestellt worden und seine Bildungsweisen liessen hinsichtlich des quantitativen Ergebnisses sehr viel zu wünschen übrig. Die Darstellung aus Acroleïnammoniak[5]) sowohl, als jene aus Glycerin, Acetamid und Phosphorsäureanhydrid[6]) nach einem der Skraup'schen Chinolinsynthese nachgebildeten Verfahren sind beide umständlich und wenig ergiebig. Nun haben Ladenburg[7]) und P. Schwarz[8]) von einer wesentlichen Verbesserung dieser letzteren Darstellungsmethode berichtet, indem sie das Acetamid, welches ja ohnehin nur als Ammoniakquelle dient, ersetzten durch Ammoniumphosphat, übersehen aber dabei völlig, dass diese ihre bessere und billigere Darstellungsmethode nicht etwa neu ist. Sie ist längst, vor 5 Jahren schon, von L. Storch[9]) mitgetheilt worden und es ist auch die Ausführung der Darstellung, wie sie von Storch angegeben wird, im Princip wenigstens weit vorzuziehen dem umständlichen und zeitraubenden Verfahren, wie es P. Schwarz beschreibt. Es bedarf gar nicht der Anwendung von Phosphor-

---

[1]) Williams, Ber. **1855**, S. 549; **1864**, S. 437; **1881**, S. 430. — Wischnegradsky, Ber. **12**, 1480; **13**, 2401. — Oechsner de Coninck, Compt. rend. **91**, 296; **92**, 413; Ann. Chim. **27**, 462. — Weidel u. Hazura, Monatshefte **3**, 780.

[2]) Oechsner de Coninck, Compt. rend. **95**, 298; **96**, 437; Ann. Chim. **27**, 509. — Berend u. Stoehr, dies. Journ. [2] **42**, 420.

[3]) Cahours u. Étard, Compt. rend. **92**, 1079; Ber. **14**, (1881), 1415.

[4]) Weidel, Ber. **12**, (1879), 1989; Mohler, Ber. **21**, (1888), 1007.

[5]) Baeyer, Ann. Chem. **155**, 283.

[6]) Zanoni, Annali di chim. **74**, (1882), 13; Ber. **15**, (1882), 528.

[7]) Ber. **23**, (1890), 2688. [8]) Das. **24**, (1891), 1676.

[9]) Das. **19**, (1886), 2456.

säureanhydrid, so wenig als einer 50stündigen Erhitzung am Rückflusskühler, wobei das im Verlauf des Reactionsprocesses sich bildende Wasser ja nur hemmend, nur nachtheilig wirken muss. Man braucht nur das Glycerin und Ammoniumphosphat im richtigen Mengenverhältniss anzuwenden, um die Base, wie sie beim Erhitzen dieses Gemisches sich bildet, sofort abdestilliren zu können, eine Operation, die auch bei Anwendung von $^1/_2$ Kilogrm. Glycerin in 6—8 Stunden völlig zu Ende geführt werden kann. Ich habe mich dieser Methode schon vor Jahresfrist bedient, als es sich darum handelte, eine grössere Menge β-Methylpyridin darzustellen behufs Vergleich mit der aus Strychnin, resp. Brucin gewonnenen Base gleicher Zusammensetzung; an der Hand dieser Methode ist die Base ein leicht zugänglicher und rasch darstellbarer Körper geworden. Eine genauere Beschreibung des von mir angewendeten Verfahrens möchte ich mir auf später ersparen, wenn die Untersuchung aller Reactionsprodukte beendet und womöglich auch ein Einblick in den Verlauf der Reaction gewonnen sein wird. Ihr Produkt ist nämlich kein einheitliches. Es wird nicht allein das β-Methylpyridin gebildet, wenn dieses immerhin die Hauptmenge ausmacht, es entstehen auch andere zur β-Reihe gehörige Pyridinbasen, so namentlich das β-Aethylpyridin[1]), anscheinend auch das β-Propylpyridin. Ausserdem treten beträchtliche Mengen von Pyridin selbst auf, sowie ferner Basen, welche 2 Atome Stickstoff im Molekül enthalten und aufzufassen sind als höhere Homologe eines Diazins[2]) $C_4H_4N_2$. Merkwürdigerweise aber entstehen Pyridinbasen der α-Reihe bei diesem Bildungsprocess nur in Spuren, während doch das Thieröl, dessen Entstehung ja gleichfalls zurückgeführt wird auf den Glyceringehalt (Fettgehalt) der thierischen Reste, in weitaus überwiegender Menge Basen der α-Reihe enthält (α-Methylpyridin, αα′-Dimethylpyridin, αγ-Dimethylpyridin etc.).

Die Gesammtheit der Base, welche in dieser Weise aus Glycerin und phosphorsaurem Ammoniak erhalten wird, beträgt etwa den vierten Theil derjenigen Menge, welche die Theorie aus dem angewandten Glycerin erwarten lässt. Ueber die Mengenverhältnisse der einzelnen Produkte diene zur Orien-

[1]) Dies. Journ. 43, 153. [2]) Das. 43, 156.

tirung das Ergebniss einer Destillation von 2400 Grm. Rohbase. Es wurden erhalten nach 12maliger fractionirter Destillation, die bei etwa 112° begann:

Bis 120°	320	Grm.
von 120°—125°	26	„
125°—130°	29	„
130°—135°	27	„
135°—140°	24	„
140°—145°	885	„
145°—150°	116	„
150°—155°	74	„
155°—160°	67	„
160°—165°	178	„
165°—170°	117	„

u. s. w.

Die höheren Fractionen setzen sich fort bis gegen 250°; ihre Untersuchung ist noch nicht zu Ende geführt. Einstweilen mögen hier die Beobachtungen niedergelegt werden über die durchgeführte Untersuchung der niederen Fractionen, über das Pyridin, das β-Methylpyridin und das β-Aethylpyridin, sowie die Reductionsprodukte der beiden letzteren Basen, das β-Methyl-, resp. β-Aethylpiperidin.

Pyridin enthält im Wesentlichen die Fraction bis 120°. Auf synthetischem Wege wurde diese Base bisher nie in irgend erheblichen Mengen erhalten. Ihre Entstehung aus Glycerin und Ammoniumphosphat verläuft wohl ähnlich dem Bildungsprocess beim Thieröl und zu complicirt, um einen Einblick zu gewähren in die Constitution des Körpers. Zur Reinigung und Identificirung mit der gleichen Base des animalischen, resp. des Steinkohlentheeres wurde die gesammte Fraction (320 Grm.) nach und nach mit der gleichen Gewichtsmenge Permanganat in 10procent. Lösung in der Kälte, dann bei Wasserbadtemperatur behandelt bis die Permanganatfarbe bestehen blieb. Das so von Beimengungen befreite Produkt (250 Grm.) zeigte den constanten Siedep. 115° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und das spec. Gew. 1,0025 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

Die Fractionen von 120° bis 140° bestehen im Wesentlichen aus Pyridin und β-Methylpyridin, enthalten indes auch geringe Mengen von α-Methylpyridin, jedoch nicht

so viel, dass es bis jetzt gelungen wäre, diese Base zu isoliren. Ihr Vorhandensein konnte nur dargethan werden durch Oxydation, wozu je 10 Grm. der Fractionen 125°—130° und 130°—135° benutzt wurden. In beiden Fällen verblieb nach der Oxydation unangegriffenes Pyridin, welches abdestillirt wurde. In den auf die gebräuchliche Art verarbeiteten Filtraten vom Braunstein schieden sich neben dem blaugrünen Kupfersalze der Nicotinsäure auch blaue Krystalle von picolinsaurem Kupfer ab, doch nur in ganz geringer Menge, die durch Auskochen nicht getrennt werden konnte, eine Eigenthümlichkeit, wie sie ähnlich und unter Erörterung der möglichen Ursache auch Weidel[1]) schon beobachtet hat. Die blauen Krystalle wurden daher so gut es ging mechanisch getrennt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Merkwürdigerweise war aber auch nach mehrtägigem Behandeln mit Schwefelwasserstoff auf dem Wasserbade die Zerlegung noch keine vollständige, denn aus dem heissen Filtrate schieden sich beim Eindampfen neben Säure auch noch schöne blaue Krystallblättchen von picolinsaurem Kupfer ab. Bei der geringen Menge konnte das Vorhandensein der Picolinsäure im Filtrate vom Schwefelkupfer nur dargethan, resp. wahrscheinlich gemacht werden durch die Gelbfärbung, welche Eisensulfat hervorrief. Dagegen wurden aus dem blaugrünen, amorphen Kupfersalz 2 Grm., resp. 3 Grm. reine Nicotinsäure vom Schmelzp. 230°—231° gewonnen.

I. β-Methylpyridin (β-Picolin) und β-Methylpiperidin.

Das β-Methylpyridin wurde aus den Fractionen 140° bis 145° und 145° bis 150° mit Hilfe seines Quecksilbersalzes isolirt. Aus 1 Kilo Base wurden so erhalten 4,5 Kilo Quecksilbersalz vom Schmelzpunkte des β-Picolinsalzes und daraus mittelst Kali die freie Base dargestellt. Die Base zeigte den Siedepunkt 143°—143,2°, Quecksilberfaden ganz im Dampf. Diese Siedepunktsbestimmung wurde vorgenommen mit $^1/_2$ Kilo Base bei 755 Mm. Barometerstand. Das spec. Gew. bei 0°

[1]) Ber. 12, (1879), 2004, Anm. 1.

bezogen auf Wasser von 4°, erwies sich = 0,9748 als Mittelwerth mehrerer Bestimmungen; das Molekularvolumen ist demnach = 95,4.

Die Base ist, wie bereits früher[1]) hervorgehoben wurde, gleich dem Isomeren der α-Reihe und dem Pyridin selbst in Wasser unter gelinder Erwärmung und in jedem Verhältniss löslich, in der Kälte, wie auch in der Hitze, zeigt den spec. Geruch der Pyridinbasen der β-Reihe, wenn auch nicht so charakteristisch wie das nächst höhere Homologe, das β-Aethylpyridin, verbindet sich unter lebhafter Erwärmung mit Jodmethyl zu einem krystallinischen, in Wasser leicht löslichen Ammoniumjodid und wird durch Brom in höherer Temperatur völlig verkohlt.

Mit diesem synthetischen β-Methylpyridin völlig identisch befunden wurde die Base aus Strychnin, sowie Brucin.

Das Strychnin liefert bei der Destillation mit Aetzkalk ca. 2,5% Pyridinbase, welche im wesentlichen aus β-Methylpyridin und kleinen Mengen β-Aethylpyridin besteht. Kleine Beimengungen der letzteren Base zum Picolin vermögen dessen Siedepunkt wesentlich zu beeinflussen, zu erhöhen, und namentlich auch die Mischbarkeit mit Wasser, besonders in der Wärme, aufzuheben, Eigenthümlichkeiten, die bereits in früheren Abhandlungen genügend erörtert wurden.

Das β-Methylpyridin aus Strychnin zeigte nach der Reinigung mittelst des Quecksilbersalzes den Siedepunkt 143° — 144° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe) und das spec. Gew. 0,9756 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

Das Brucin liefert bei der gleichen Behandlung mit Aetzkali etwas weniger Pyridinbase, ca. 2%. Verarbeitet wurden 5 Kilo Brucin und daraus erhalten etwa 100 Grm. wasserfreie Base (nach Behandeln der Destillationsprodukte mit Natriumnitrit), welche im wesentlichen bestanden aus β-Methyl- und β-Aethylpyridin; doch im Unterschiede zu dem Produkte aus Strychnin treten beide Pyridinbasen so ziemlich im gleichen

[1]) Dies. Journ. 42, 410; Ber. 23, (1890), 3155.

Mengenverhältnisse auf. Eine Base der Chinolinreihe konnte weder aus Strychnin, noch aus Brucin erhalten werden.

Das β-Methylpyridin aus Brucin, gleichfalls mit Hilfe des Quecksilbersalzes isolirt und ausserdem noch durch Ueberführung in die Platinoverbindung gereinigt, zeigte genau den gleichen Siedepunkt 143° — 144° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), sowie das nämliche spec. Gewicht 0,9756 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°, wie die Base aus Strychnin. Mit letzterer, sowie mit der synthetischen Base theilt es auch die Mischbarkeit mit Wasser in jedem Verhältnisse. Desgleichen sind die drei Basen der verschiedenen Herkunft auch in allen ihren Salzen und in ihren Oxydationsprodukten als völlig identisch befunden worden, wie dies zum Theil schon früher mitgetheilt wurde.

Ueber einige dieser Salze sollen hier noch ausführlichere, das Frühere zum Theil ergänzende Mittheilungen gemacht werden.

Das Platinsalz $(C_6H_7N.HCl)_2\ PtCl_4 + H_2O$, krystallisirt stets mit 1 Mol. Wasser und ist ziemlich schwer löslich in Wasser. Es kann leicht in grossen, glänzenden Krystallindividuen erhalten werden, welche schon über Schwefelsäure rasch ihr Krystallwasser abgeben und wasserfrei bei 201° — 202° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

Bezüglich der Krystallform dieses Körpers wurde bereits in einer früheren Mittheilung[1]) erwähnt, dass die Krystalle nicht dem monosymmetrischen, sondern dem asymmetrischen Systeme angehören. Mithin kann auch keine Rede sein von jenem merkwürdigen Isomorphismus dieses Salzes mit dem wasserfrei krystallisirenden Platinsalz des αα-Dimethylpyridins, wie dies von Ladenburg[2]) hervorgehoben wurde. Im Nachfolgenden mögen die Messungsresultate Platz finden, welche ich der Güte des Herrn Dr. Fock in Berlin verdanke. Das Material zu dieser krystallographischen Untersuchung entstammte der Base aus Strychnin.

---

[1]) Dies. Journ. **43**, 154.

[2]) Ann. Chem. **247**, 31—32.

„Die Krystalle des β-Picolinplatinchlorids zeigen vorherrschend 3 Flächenpaare, welche fast innerhalb der Fehlergrenzen der Messung gleiche Winkel einschliessen, so dass man anfangs glaubt Rhomboëder vor sich zu haben. Bei genauerer Betrachtung erkennt man aber, dass das eine Flächenpaar vor den beiden anderen durch eine deutliche Spaltbarkeit ausgezeichnet ist. Dem entsprechend kann es sich nur noch um monosymmetrische oder asymmetrische Individuen handeln und die Spaltungsfläche erhält im ersteren Falle den Character einer sogenannten Querfläche.

Bei der optischen Untersuchung stellte sich nun heraus, dass die Auslöschungsrichtung des Lichtes auf der Spaltungsfläche über 10° (eine genaue Bestimmung war wegen der Inhomogenität des Materials nicht durchzuführen) von der Halbirungslinie des Winkels abweicht, der von den beiden anderen vorherrschenden Flächenpaaren gebildet wird. Damit ist nachgewiesen, dass die Krystalle dem asymmetrischen Systeme angehören.

Ausser den genannten drei Flächenpaaren wurden noch meist schmale Abstumpfungen zweier Kanten beobachtet. Wählt man die Spaltungsfläche zur Basis und die beiden anderen vorherrschenden Flächenpaare zu Hemiprismen, so characterisiren sich jene Abstumpfungen als vordere obere rechte $\left\{ 111 \right\}$ und hintere obere linke $\left\{ \bar{1}\bar{1}1 \right\}$ Tetartopyramiden. Diejenigen Flächen, welche diese Formen zu scheinbar monosymmetrischen Hemipyramiden ergänzen würden, konnten nicht aufgefunden werden, so dass schliesslich auch der äussere Habitus für das asymmetrische System spricht. Groth[1]) und Hjortdahl[2]) haben die Substanz für monosymmetrisch gehalten und das ist leicht erklärlich, da die Annäherung an das monosymmetrische System so gross ist, dass eine Entscheidung in dieser Hinsicht auf goniometrischem Wege sich wohl nicht durchführen lässt.

Ausser der Annäherung an das monosymmetrische System ist aber noch eine Annäherung an das rhombische System zu

[1]) Ann. Chem. 155, 286.

[2]) Ber. 18, 1394.

beachten, und es scheint mir wohl denkbar, da Groth und Hjortdahl die Spaltbarkeit übersahen und dementsprechend kein sicheres Orientirungsmittel besassen, dass die Aufstellung der Krystalle bei diesen Forschern eine verschiedene gewesen ist. So z. B. kann man die in der nebenstehenden Tabelle als $o = \{ 11\bar{1} \}$ und $p = \{ 111 \}$ bezeichneten Tetartopyramiden auch mit dem Klinopinakoid $\{ 010 \}$ bez. dem Orthopinakoid $\{ 100 \}$ Hjortdahl's identificiren, ohne dass die Uebereinstimmnng eine merklich geringere wird. Eine sichere Entscheidung ist in dieser Beziehung wohl kaum möglich. Vielleicht lassen sich aber in dieser Weise die etwas grossen Differenzen zwischen den von den verschiedenen Forschern angegebenen Winkeln erklären. Andererseits ist freilich auch zu beachten, dass sich bei den sogenannten Grenzformen fast regelmässig ein erhebliches Schwanken der Winkel bemerkbar macht. An der völligen Identität des mir vergelegten Präparates mit dem von Groth und Hjortdahl untersuchten Körper ist aber nach den bisherigen Erfahrungen nicht im geringsten zu zweifeln.

Nachstehend finden sich die erhaltenen Messungsresultate mit den früher ermittelten Werthen zusammengestellt. Bei der Berechnung der Constanten wurden die Fundamentalwinkel A und C bezw. die Axenwinkel α und γ gleich 90° angenommen, da bei der Messung der für dieselben massgebenden Krystallwinkel (001):(110) und (001):$(1\bar{1}0)$ sich bald der eine, bald der andere als grösser erwies.

Krystallsystem : asymmetrisch

$a : b : c = 0{,}89735 : 1 : 0{,}6627$

$A = 90°$ $\quad \alpha = 90°$

$B = 98° 47\frac{1}{2}'$ $\quad \beta = 98° 47\frac{1}{2}'$

$C = 90°$ $\quad \gamma = 90°$

Beobachtete Formen: $C = \{001\}\,0P$, $m = \{101\}\,\infty\breve{P}$, $n = \{110\}\,\infty'P$, $p = \{111\}P'$ und $o = \{11\bar{1}\}P$. Groth beobachtete noch $b = \{010\}\,\infty\breve{P}\infty$ und Hjortdahl ausserdem $a = \{100\}\,\infty\breve{P}\infty$; die Fläche $p = \{\bar{1}\bar{1}\bar{1}\}$ ward dagegen von diesen Forschern nicht verzeichnet.

	Berechnet	Beobachtet	Groth	Hjortdahl
m : n = (110) : ($\bar{1}$10) =	—	96° 52′	96° 10′	97° 27½′
m : c = (110) : (001) =	—	83° 26′	83° 24′	83° 20½′
n : c = ($\bar{1}$10) : (001) =	—	83° 26′	83° 24′	83° 20½′
p : c = (111) : (001) =	—	41° 23′	—	—
p : m = (111) : (110) =	42° 3′	42° 3′	—	—
a : c = (100) : (001) =	81° 12½′	—	—	81° 0′
o : c = ($\bar{1}\bar{1}$1) : (110) =	47° 52′	48° 0′	47° 43′	48° 42½′
o : m = ($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}\bar{1}$0) =	48° 42′	48° 41′	48° 53′	46° 45½′
p : n = (111) : ($\bar{1}$10) =	81° 0′	81° 11′	—	—
o : n = ($\bar{1}\bar{1}$1) : ($\bar{1}$10) =	89° 50′	89° 55′	—	—
p : o = (111) : ($\bar{1}\bar{1}$1) =	89° 15′	89° 15′	—	—
a : b = (100) : (010) =	90° 0′	—	—	89° 14′

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis C.“

Das Platinsalz des β-Methylpyridins ist ausgezeichnet durch die Leichtigkeit, mit welcher es in der Hitze Salzsäure verliert und in das Platinosalz übergeht. Dieser Uebergang findet viel rascher statt als bei dem Isomeren der α-Reihe. Schon das lufttrockene, krystallwasserhaltige Salz erleidet ja, wie bereits früher erwiesen wurde[1]), solchen Salzsäureverlust, wenn man das Krystallwasser nicht über Schwefelsäure, sondern bei 120° austreibt. Beim Kochen des normalen Salzes in wässriger Lösung scheidet sich das Platinosalz, $(C_6H_7N)_2\,PtCl_4$ allmählich ab als lichtgelber, im Wasser auch bei Siedetemperatur kaum löslicher Niederschlag, welcher besteht aus krystallwasserfreien, mikroskopischen Blättchen oder Nädelchen von schwefelgelber Farbe mit einem Stich in's Grünliche. Dieses Platinsalz schmilzt unter lebhafter Zersetzung und Verkohlung bei 259°.

Das Platinsalz $\left.\begin{matrix} C_6H_7N\,.\,HCl \\ C_6H_7N \end{matrix}\right\} PtCl_4$, gewissermassen eine Zwischenstufe zwischen dem normalen Salze und dem Platinosalze, entsteht schon, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, bei wiederholtem Umkrystallisiren des normalen Salzes. Neben den rothen, glänzenden Krystallen des letzteren scheidet es sich dann in lichtgelben Blättchen ab. Man erhält dasselbe namentlich, wenn das Kochen behufs Umwandlung des normalen

[1]) Stoehr, Ber. 20, 2731.

Salzes in das Platinosalz nicht hinreichend lange fortgesetzt wird. Wird dann das Platinosalz aus der noch heissen Lösung abfiltrirt, so krystallisirt das noch 1 Mol. Salzsäure enthaltende Salz aus dem Filtrat beim Abkühlen in schönen, glänzenden, 4- oder 6seitigen, wasserfreien Blättchen von goldgelber Farbe, die man zweckmässig durch nochmaliges Umkrystallisiren reinigt. Es ist schwer löslich in kaltem, doch zum Unterschiede von dem Platinosalze leicht löslich in heissem Wasser, indes schwer völlig rein, d. h. von constantem, glattem Schmelzpunkte zu erhalten. Kleine Beimengungen von normalem oder Platinosalz, welche den von der Formel verlangten Platingehalt kaum verändern, beeinflussen sehr den Schmelzpunkt. Das Schmelzen beginnt gewöhnlich bei 210° — 212°, ist aber erst vollständig bei 220° — 224°, bei welcher Temperatur dann gleichzeitig Zersetzung eintritt.

Das Quecksilbersalz zeigt bei allen Produkten, gleichviel welcher Herkunft, die Zusammensetzung

$$C_6H_7N \,.\, HCl \,.\, 2HgCl_2,$$

sowie den Schmelzpunkt 146° und erweist sich geeignet und vortheilhaft zur Isolirung und Reinigung der Base. Es krystallisirt schön, namentlich aus schwach salzsauren, wässrigen Lösungen, die 2% — 3% verdünnte Salzsäure enthalten. Aus solchen heissen Lösungen scheidet sich das Salz beim Abkühlen in langen, spröden Nadeln ab, oft auch in grossen, gestreiften, bandartigen Gebilden von 12 — 15 Cm. Länge. Bei Anwendung der 4fachen Menge Wasser, welches etwa 2,5% verdünnte Salzsäure enthält, bleiben nach approximativen Bestimmungen ungefähr 3% — 4% in der kalten Mutterlauge gelöst.

Auch die Base selbst geht mit Quecksilberchlorid eine in Wasser ungemein schwer lösliche Doppelverbindung ein. Versetzt man einen Tropfen β-Methylpyridin, gelöst in einem Reagensglase voll Wasser mit Sublimatlösung, so erstarrt fast die ganze Flüssigkeit zu einer weissen, amorphen, gelatinösen Masse, die beim Stehen allmählich krystallinische Structur annimmt.

Solche Doppelverbindungen gibt das β-Methylpyridin auch mit anderen Metallsalzen. Namentlich schön krystallisiren die Verbindungen mit Chlorzink und mit Silbernitrat.

Das Zinksalz, $2(C_6H_7N)\,ZnCl_2$, entsteht in der wässrigen, selbst sehr verdünnten Lösung der Base auf Zusatz einer wässrigen Chlorzinklösung als ein weisser, krystallinischer, in kaltem Wasser nur sehr wenig löslicher Niederschlag. Beim Erhitzen geht das Salz in Lösung und krystallisirt dann beim Abkühlen in langen, spröden, lebhaft glänzenden Nadeln aus, die ohne nennenswerthen Gewichtsverlust mehrere Stunden auf 100° erhitzt werden können.

0,3006 Grm., auf dem Wasserbade getrocknet, gaben 0,2661 Grm. AgCl., d. i. 0,0656 Grm. Cl.

Berechnet für $2(C_6H_7N)\,ZnCl_2$:	Gefunden:
22,00	21,82% Cl.

Dieses Zinksalz ist wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser gleich dem Quecksilbersalze sehr geeignet zur Isolirung und Reindarstellung des β-Methylpyridins. Es schmilzt bei 158°, sintert indess schon gegen 150°. Aus Alkohol, in dem es weit leichter sich löst als in Wasser, krystallisirt es in feinen, büschelförmig gruppirten Nadeln. Mit Salzsäure geht es sehr leicht in Lösung und beim Abdampfen hinterbleibt ein krystallinisches, salzsäurehaltiges, in Wasser ungemein leicht lösliches Doppelsalz.

Es zeigt demnach diese Zinkverbindung in Zusammensetzung und Verhalten vollkommene Analogie mit den entsprechenden Salzen von Pyridin[1]) sowie α-Methylpyridin[2]) und die Angaben Hesekiel's[3]) über ein bei 158° schmelzendes, in Wasser schwer lösliches Zinksalz von der Zusammensetzung $C_6H_7N.HCl.ZnCl_2$ beruhen auf Irrthum.

Das Silbersalz, $3(C_6H_7N)\,AgNO_3$, wird ähnlich dem Zinksalze erhalten, wenn man die Base in wässriger Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Aus nicht zu concentrirten Lösungen scheidet es sich in langen, glänzenden, gestreiften Nadeln ab, die beim Erwärmen ziemlich leicht in Lösung gehen. Beim Abkühlen der heissen Lösung erhält man sehr schöne, derbe, glänzende Prismen von stängeligem Gefüge. Die wässrige Lösung färbt sich bei fortgesetztem Erhitzen

---

[1]) Lange, Ber. 21, 1578.
[2]) Lachowitz u. Bandrowsky, Monatshefte 9, 517.
[3]) Ber. 18, 3093; Dissertation, Kiel 1886, S. 123.

dunkel unter Abscheidung von metallischem Silber. Auch im trockenen Zustande ist diese Silberverbindung weit weniger beständig als die Chlorzinkverbindung. Schon beim Liegen an der Luft büsst sie nach und nach von ihrem Glanze ein unter Verlust an Base. Die lufttrockne, eben Verwitterungserscheinungen zeigende Substanz wurde analysirt.

0,2808 Grm. lieferten 0,0902 Grm. AgCl, entsprechend 0,0679 Grm. Ag.

Berechnet für $3(C_6H_7N)AgNO_3$:	Gefunden:
24,05	24,18% Ag.

In ihrer Zusammensetzung entspricht also diese Silberverbindung jener des β-Aethylpyridins[1]). Sie verliert in höherer Temperatur leicht 1 Mol. und mehr der Base. Schon auf dem Wasserbade schmilzt der Körper unter fortwährendem Verluste seines basischen Bestandtheiles, färbt sich allmählich grau und erleidet demnach völlige Zersetzung.

Schliesslich soll noch des Versuches gedacht werden, das β-Methylpyridin mit Aldehyden zu condensiren, Versuche, welche bereits vor Jahresfrist ausgeführt wurden, jedoch zu negativen Resultaten führten; mit Paraldehyd und Chlorzink auf 250° erhitzt, konnte nur die unveränderte Base wiedergewonnen werden. Inzwischen ist diese Unfähigkeit des β-Methylpyridins, mit Aldehyden Condensationsprodukte zu liefern, wie dies das Isomere der α-Reihe vermag, auch von anderer Seite[2]) dargethan worden. Nun haben aber Jacobsen und Reimer[3]) aus käuflichem Picolin des Steinkohlentheers beim Erhitzen mit Phtalsäureanhydrid und Chlorzink zwei verschiedene, Pyrophtalone genannte Körper erhalten, was zur Annahme berechtigt, dass das Isomere der γ-Reihe mit jenem der α-Reihe die Fähigkeit theilt, Condensationsprodukte zu liefern mit Carbonylverbindungen, eine Annahme, die allerdings noch der experimentellen Bestätigung bedarf. Demnach würden sich zwischen den α- und γ-Verbindungen der Pyridinreihe Analogien ergeben, wie solche bei den aromatischen Ortho- und Paraverbindungen beobachtet werden können, die ja auch vielfach Aehnlichkeiten zeigen hinsichtlich ihrer Reactions-

[1]) Williams, Jahresber. 1881, 431.
[2]) Schwarz, Ber. 24, (1891), 1676.
[3]) Ber. 16, (1883), 2604.

fähigkeit und andererseits abweichendes Verhalten von den Meta-Verbindungen, wie hier unter den Methylpyridinen das α- und γ-Derivat von jenem der β-Reihe.

β-Methylpiperidin.

Das β-Methylpiperidin, $C_6H_{12}NH$, wurde dargestellt aus der Pyridinbase durch Reduction mittelst Natrium und Alkohol auf dem Wasserbade; das Reductionsprodukt wurde behufs Reinigung übergeführt in die Nitrosoverbindung, eine gelbe, ölige Flüssigkeit. Durch Zerlegung dieser letzteren in einem Strome trockner, gasförmiger Salzsäure kann leicht die Base regenerirt werden. Aus 50 Grm. β-Methylpyridin wurden so bei der Reduction mit dem 4—5fachen der berechneten Menge Natrium 40 Grm. Piperidinbase gewonnen.

Das β-Methylpiperidin bildet ein farbloses, an der Luft rauchendes, dem Piperidin ähnlich riechendes Liquidum, ist in Wasser in jedem Verhältniss löslich und siedet bei 125° — 126° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe; 763 Mm. Barometerstand). Das spec. Gewicht wurde gefunden = 0,8635 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich, zumeist hygroskopisch, und auch die Doppelsalze lösen sich im Allgemeinen weit leichter in Wasser, als die entsprechenden Salze der Pyridinbase.

Das Nitrat bildet farblose, blättrige, hygroskopische Krystalle.

Das Jodhydrat, sehr leicht löslich im Wasser und auch in Alkohol, krystallisirt aus Benzol, in dem es in der Kälte kaum und auch in der Hitze ziemlich schwer löslich ist, in farblosen Nadeln, die bei 158° — 159° schmelzen, nicht bei 131°[1]). Das aus Benzol krystallisirte Salz zieht an der Luft Wasser an, zerfliesst, krystallisirt aber dann wieder, wahrscheinlich jetzt mit Krystallwasser.

Das Chlorhydrat ist in Wasser gleichfalls sehr leicht löslich und nicht luftbeständig, wie Ladenburg[1]) angibt, sondern hygroskopisch. Weit weniger löst sich das Salz in

[1]) Ladenburg, Annal. Chem. 247, 67.

[2]) Ann. Chem. 247, 67.

Alkohol. Aus absolutem Alkohol krystallisirt es in derben, farblosen, zu Rosetten gruppirten Nadeln, welche bei 171° — 172° schmelzen. Auch für dieses Salz wird zweckmässig Benzol als Krystallisationsmittel angewandt; es löst sich darin auch in der Siedehitze nur schwer und krystallisirt beim Abkühlen fast völlig aus.

II. β-Aethylpyridin und β-Aethylpiperidin.

(Von C. Stoehr und Th. Saggau.)

Das β-Aethylpyridin wurde zuerst bei der Destillation von Cinchonin mit Aetzkali von Williams[1]) erhalten und als β-Lutidin bezeichnet, um seine Verschiedenheit auszudrücken von dem als α-Lutidin bezeichneten Isomeren des animalischen Theeres, welche Benennungen indes nichts aussagen sollten über die Constitution dieser Körper. Die Constitution des β-Lutidins wurde erst aufgeklärt durch die Arbeiten von Wischnegradsky[1]) und Oechsner de Coninck[1]), welche die Base gleichfalls aus Cinchonin, der letztere auch aus Brucin, darstellten und durch die Oxydation derselben zu einer Pyridinmonocarbonsäure, zur Nicotinsäure, zeigten, dass dieselbe aufzufassen sei als ein äthylirtes Pyridin und zwar als das Aethylpyridin der β-Reihe. Zum gleichen Resultate kam auch Weidel bei der Oxydation seines Lutidins, welches er bei Destillation syrupöser Oxydationsprodukte des Cinchonins mit Zinkstaub erhielt. Die Angaben über die Eigenschaften dieses auf verschiedene Weise erhaltenen β-Aethylpyridins stimmen nun keineswegs völlig überein, namentlich nicht in Betreff der Salze, so dass auch Beilstein in seinem Handbuche sich veranlasst sieht, die Identität dieser Substanzen zum Mindesten fraglich erscheinen zu lassen. Als es nun dem einen von uns[2]) gelungen war, das β-Aethylpyridin auch auf synthetischem Wege darzustellen, erschien es angezeigt, diese Base, sowohl die synthetische, wie die aus Brucin, einer eingehenden, vergleichenden Untersuchung zu unterziehen und das um so mehr angesichts der von anderer Seite[3]) behaupteten Isomerie des synthetischen β-Methylpyridins mit der

[1]) Literaturangaben siehe S. 21.
[2]) Stoehr, dies. Journ. [2] 43, 155.
[3]) Ladenburg, Ber. 23, 2688.

aus Strychnin durch Destillation mit Kalk gewonnenen Base. Die im Folgenden niedergelegten Resultate dieser Untersuchung erweisen die völlige Identität der fraglichen Körper.

β-Aethylpyridin aus Brucin.

Beim Destilliren von Brucin mit Aetzkalk resultirt ein Produkt, das im Wesentlichen besteht aus β-Methylpyridin und β-Aethylpyridin[1]), beide in annähernd gleichem Mengenverhältnisse. Man trennt durch vielfache fractionirte Destillation und isolirt dann aus der Fraction 160° — 166° (auch die Fraction 166° — 170° kann noch dazu benützt werden) die Aethylbase mit Hilfe ihres Quecksilbersalzes. 5 Kilo Brucin hatten 93 Grm. Base geliefert, deren fractionirte Destillation 26 Grm., zwischen 160° — 166° siedend, ergab. Diese 26 Grm. lieferten etwa 160 Grm. Quecksilbersalz, wovon nach mehrmaligem Umkrystallisiren bis zum constanten Schmelzpunkte noch 118 Grm. verblieben, aus welchen durch Zerlegen mit Kali 17,5 Grm. wasserfreie Base gewonnen wurde, die glatt und vollständig zwischen 165 — 165,3° destillirte (Quecksilberfaden ganz im Dampfe).

Das spec. Gewicht wurde ermittelt = 0,9580 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

Bei der Elementaranalyse lieferten 0,1190 Grm. 0,3454 Grm. CO_2 und 0,0934 Grm. Wasser.

	Gefunden:	Berechnet für C_7H_9N:
C	78,9	78,5 %
H	8,7	8,4 „

Den Siedepunkt der Base aus Cinchonin fand Williams bei 160° — 165°[2]) resp. 163 — 168°[3]), das spec. Gewicht bei 0° = 0,9355[3]). Wischnegradsky[4]) gibt 166° als Siedepunkt an und Oechsner de Coninck 165°[5]), resp. 166° — 167° (nicht corrigirt), sowie das spec. Gewicht bei 0° = 0,95495[6]). Das β-Aethylpyridin aus den syrupösen Oxydationsprodukten des

---

[1]) Berend u. Stoehr, dies. Journ. [2] **42**, 419.
[2]) J. B. **1855**, S. 548. [3]) Das. **1864**, S. 436.
[4]) Ber. **12**, 1480.
[5]) Compt. rend. **91**, 296; **92**, 413.
[6]) Ann. Chim. **27**, 463.

Cinchonins siedet nach Weidel[1]) bei 162,6° (750,4 Mm.), corrigirter Siedepunkt 165,9°, und für die Base aus Brucin endlich findet Oechsner de Coninck den Siedepunkt 166°[2]) resp. 166° — 167° (nicht corrigirt[3]).

Das β-Aethylpyridin bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von sehr characteristischem Geruche. Es ist leicht flüchtig mit Wasserdämpfen, mischt sich aber mit Wasser nicht mehr in jedem Verhältnisse wie die Methylbase, löst sich vielmehr sehr schwer in Wasser und zwar schwerer noch in heissem als in kaltem Wasser, eine Eigenthümlichkeit vieler Pyridinbasen. Eine kalte wässrige Lösung der Base wird also beim Erwärmen getrübt unter Abscheidung derselben in feinen Oeltröpfchen; bei hinreichender Wassermenge bleibt die Lösung auch beim Erhitzen klar. Andererseits vermag auch die Base Wasser aufzunehmen und trübt sich dann beim Erwärmen unter Wasserabscheidung.

Die Salze mit Mineralsäuren sind in Wasser sehr leicht löslich und zerfliesslich, daher wenig geeignet zur Untersuchung. Dagegen bildet das β-Aethylpyridin eine Reihe sehr schön krystallisirender und ziemlich schwer löslicher Doppelsalze.

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N,HCl + 2HgCl_2$, erweist sich auch hier, wie beim β-Picolin, als das geeignetste zur Isolirung und Reinigung der Base. Man krystallisirt dasselbe zweckmässig um aus der 4 — 5fachen Gewichtsmenge Wasser, dem man 1,5% — 2% verd. Salzsäure zusetzt. Die Löslichkeit in salzsaurem Wasser ist nicht wesentlich verschieden von jener des β-Picolinsalzes, eher etwas grösser, nicht aber kleiner, wie früher[4]) bei vorläufigen Versuchen erwähnt wurde. Auch im Aeusseren, in der Form der Krystallisation gleicht es ganz dem Quecksilbersalze der Methylbase; es schmilzt bei 131° — 132° ohne Zersetzung.

0,2898 Grm. gaben 0,1306 Grm. CO_2 und 0,0459 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_9N.HCl + 2HgCl_2$:
C	12,28	12,26 %
H	1,76	1,45 „

[1]) Wien. Mon. 3, 780.
[2]) Compt. rend. 95, 298.
[3]) Ann. Chim. 27, 509.
[4]) Dies. Journ. 42, 419.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N . HCl)_2 PtCl_4$, krystallisirt zum Unterschiede von dem β-Picolinsalz stets wasserfrei in rothen, mehr tafelförmigen Krystallen. Auch dieses Salz scheint in Wasser etwas leichter löslich zu sein, als das entsprechende Picolinsalz, doch ist auch hier, wie beim Quecksilbersalze, der Löslichkeitsunterschied kein sehr wesentlicher. Es schmilzt bei 208° — 209° unter lebhafter Gasentwicklung und Zersetzung.

	Gefunden:	Berechnet für $(C_7H_9N . HCl)_2 PtCl_4$:
Pt	31,17	31,20 %

Noch leichter als das Salz der Methylbase geht das Platinsalz des β-Aethylpyridins über in salzsäurefreie Modificationen, wie überhaupt die Basen der β-Reihe sich hierin auszuzeichnen scheinen. Schon beim wiederholten Umkrystallisiren aus nicht zu saurer Lösung scheiden sich beträchtliche Mengen salzsäureärmerer Produkte ab.

Das Platinosalz, $(C_7H_9N)_2 PtCl_4$, entsteht bei anhaltendem Kochen des normalen Salzes in wässriger Lösung. Es setzt sich dabei allmählich als lichtgelber, auch in siedendem Wasser fast unlöslicher Niederschlag ab, der aus mikroskopischen, wasserfreien, meist unregelmässig 4 oder 6 seitigen Blättchen besteht, die bei 240° unter lebhafter Zersetzung schmelzen, nicht bei 204° — 205°, wie Oechsner[1]) angibt.

1. 0,1450 Grm. hinterliessen 0,0508 Grm. Pt.
2. 0,1312 Grm. hinterliessen 0,0467 Grm. Pt.

	Gefunden:		Berechnet für $(C_7H_9N)_2 PtCl_4$:
	I.	II.	
Pt	35,03	35,59	35,34 %

Auch hier bildet sich bei unzureichendem Kochen und ganz in Analogie mit dem β-Picolinplatinsalz ein in heissem Wasser lösliches und daraus in lichtgelben Krystallen sich abscheidendes Salz, das wahrscheinlich der Zusammensetzung

$$\left.\begin{matrix} C_7H_9N . HCl \\ C_7H_9N \end{matrix}\right\} PtCl_4$$

entspricht.

Goldsalz. Das β-Aethylpyridin zeigt insofern ein abweichendes Verhalten von anderen Pyridinbasen, als seine

[1]) Compt. rend. 96, 437.

Neigung, salzsäurefreie Doppelsalze zu bilden, beim Goldsalze noch entschiedener zu Tage tritt, als wir dies eben beim Platinsalz beobachtet haben.

Das normale Goldsalz, $C_7H_9N.HCl + AuCl_3$, lässt sich überhaupt nur in sehr stark salzsaurer Lösung erhalten und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure in tiefgelben Blättern vom Schmelzpunkte 130° ab.

Dagegen entsteht das Goldsalz $C_7H_9N.AuCl_3$ immer, wenn man Goldchlorid zu einer schwach salzsauren Lösung der Base hinzugefügt. Die Abscheidung erfolgt dann sofort in Form eines Niederschlages, der aus feinen, mikroskopischen, lichtgelben Nädelchen besteht. Der Niederschlag löst sich beim Umkrystallisiren nur in viel salzsäurehaltigem Wasser und nach anhaltendem Kochen; aus der schwach salzsauren Lösung scheiden sich beim Abkühlen erst allmählich feine, lange Nadeln von hellgelber Farbe ab, die bei 172° – 174° unter Zersetzung schmelzen.

0,1215 Grm. hinterliessen 0,0580 Grm. Au.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_9N.AuCl_3$:
Au	47,74	47,96 %

Dieses salzsäurefreie Goldsalz lässt sich durch Umkrystallisiren aus stark salzsaurer Lösung in das normale Goldsalz vom Schmelzpunkte 130° überführen.

Andere Goldsalze, goldglänzende, rothe Blättchen von der Zusammensetzung $C_7H_9N.HCl.AuCl_3 + (C_7H_9N)_2AuCl_3$ oder ein dunkelrothes Krystallpulver von der Zusammensetzung $(C_7H_9N)_2AuCl_3$, wie solche nach Oechsner de Coninck[1]) beim Kochen der salzsauren Lösungen entstehen sollen, konnten trotz mannigfacher Variirung der Versuchsbedingungen niemals beobachtet werden; ihre Bildung dürfte also wohl auf Verunreinigungen der Base zurückzuführen sein.

Das Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist ausgezeichnet durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser. Aus einer heissen, mit 3 Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuerten Lösung von 0,5 Grm. Base und 1,5 Grm. Pikrinsäure in 130 Grm. Wasser schied sich beim Abkühlen das Pikrat in glänzenden, prismatischen Nadeln von 2 Ctm. — 3 Ctm. Länge ab; Ausbeute

[1]) Ann. Chim. 27, 496.

1,4 Grm. Diese, aus 100 Grm. Wasser und 3 Tropfen verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, lieferten wieder 1,2 Grm. Pikrat in hellgelben, prismatischen Nadeln oder gestreiften Blättern, die bei 128 — 130° schmolzen.

0,1581 Grm. gaben 23,6 Cbcm. N bei 22° und 761,5 Mm. Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7H_9N . C_6H_2(NO_2)_3OH$:
N	16,93	16,67 %

Oxydation.

Die Oxydation der Base wurde ausgeführt in der gewöhnlichen Weise mittelst Permanganat und zwar mit 2 Grm. β-Aethylpyridin und 12 Grm. übermangansaurem Kali in 2procentiger Lösung. Zunächst blieb das Oxydationsgemisch ca. 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen und hierauf wurde der Process bei gelinder Wärme auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Die Isolirung des Oxydationsproduktes geschah mit Hilfe seines Kupfersalzes, aus dem nach Zerlegen mit Schwefelwasserstoff etwas über 2 Grm. einer Säure erhalten wurde, die in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem Wasser löslich war, bei 230° — 231° schmolz und sich demnach als Nicotinsäure erwies.

0,1183 Grm. lieferten 0,2562 Grm. CO_2 und 0,0506 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für C_5H_4NCOOH:
C	59,0 %	58,5 %
H	4,7 „	4,1 „

Synthetisches β-Aethylpyridin.

Auf synthetischem Wege wird das β-Aethylpyridin, wie bereits früher[1]) in Kürze mitgetheilt, gewonnen neben dem β-Methylpyridin etc. aus Glycerin und Ammoniumphosphat. Es ist enthalten in der Fraction 160° — 166°, aus welcher es mit Hilfe seines Quecksilbersalzes isolirt und in völliger Reinheit dargestellt werden kann. Diese synthetische Base besitzt alle die Eigenschaften, wie sie oben schon angegeben wurden bei dem Produkte aus Brucin. Ihr Siedepunkt (corr.) liegt wenig

[1]) Dies. Journ. 43, 155.

oberhalb 165°. Das spec. Gewicht wurde ermittelt = 0,9585 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

	Gefunden:	Berechnet für C_7H_9N:
C	78,82	78,50 %
H	8,76	8,41 „

Das Quecksilbersalz des synthetischen β-Aethylpyridins theilt alle Eigenschaften mit jenen der Base aus Brucin und schmilzt ebenso wie jenes bei 131° — 132° ohne jede Zersetzung zu einer wasserklaren Flüssigkeit.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N.HCl)_2PtCl_4$, bildet glänzende, tafelförmige Krystalle von der Farbe des Kaliumbichromates etwa; es krystallisirt stets wasserfrei und schmilzt bei 208° unter lebhafter Gasentwicklung. Dieses normale Salz geht ebenso leicht wie das entsprechende Salz der Base aus Brucin über in

das Platinosalz, $(C_7H_9N)_2PtCl_4$, bei anhaltendem Kochen in verdünnter wässriger Lösung. Dies Platinosalz scheidet sich dabei allmählich ab in denselben lichtgelben, wasserfreien, 4- und 6seitigen mikroskopischen Blättchen, wie dies beobachtet wurde bei dem Platinsalze der Brucinbase. Auch bei Siedetemperatur ist es in Wasser kaum löslich und schmilzt bei 243° unter Zersetzung.

0,1399 Grm. hinterliessen 0,0495 Grm. metallisches Platin.

	Berechnet für $(C_7H_9N)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	35,33	35,38 %

Goldsalz. Das normale Goldsalz, $C_7H_9N.HCl + AuCl_3$, entsteht auch hier nur in stark salzsaurer Lösung. Aus 10—12 procentiger Salzsäure umkrystallisirt, scheidet es sich in tiefgelben, grossen, 2 Ctm. — 3 Ctm. langen, glänzenden Blättern ab, die aus an- und übereinander gelagerten Rhomben bestehen. Es schmilzt bei 130° — 131°.

0,1461 Grm. lufttrocknes Salz hinterliessen 0,0644 Grm Au.

	Berechnet für $C_7H_9N.HCl + AuCl_3$:	Gefunden:
Au	44,07	44,08 %

Fügt man Goldchlorid zu einer nur schwach salzsauren Lösung der Base, so entsteht — in der Hitze, wie in der Kälte — nicht dies normale Salz, sondern das Goldsalz

$C_7H_9N.AuCl_3$, feine, lichtgelbe Nadeln, die bei 173° — 174° schmelzen, in Wasser nur sehr schwer löslich sind und durch Umkrystallisiren aus stark saurer Lösung übergeführt werden können in das blättrig krystallisirende normale Goldsalz.

0,1198 Grm. hinterliessen 0,0572 Grm. metallisches Au.

	Berechnet für $C_7H_9N.AuCl_3$:	Gefunden:
Au	47,92	47,75 %

Auch bei dieser synthetischen Base konnte die Bildung von Goldsalzen, wie sie Oechsner (siehe oben) beschrieben hat, nicht beobachtet werden.

Das Pikrat, $C_7H_9N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, theilt alle Eigenschaften mit jenem der Base aus Brucin. Unter genau den gleichen Bedingungen, wie dies oben für letztere angeführt ist, lieferten 0,5 Grm. synthetisches β-Aethylpyridin 1,36 Grm. Pikrat. Beim Umkrystallisiren aus 100 Grm. Wasser (incl. 3 Tropfen verdünnter Salzsäure) wurden davon 1,2 Grm. wiedergewonnen in glänzenden, theils prismatischen, theils flachen gelben Nadeln, die bei 128° — 130° schmolzen.

Mit Silbernitrat bildet das synthetische β-Aethylpyridin eine krystallinische, in Wasser schwer lösliche Verbindung, welche bereits von Williams[1]) dargestellt wurde aus der dem Cinchonin entstammenden Base und nach ihm die Zusammensetzung $3(C_7H_9N)AgNO_3$ besitzt.

Synthetisches β-Aethylpyridin und Jodmethyl. Das β-Aethylpyridin verbindet sich mit Jodmethyl unter lebhafter Erwärmung, oft unter Detonation; zur Vollendung der Reaction ist Erhitzen kaum mehr nöthig.

Das β-Aethylpyridin-Jodmethylat erstarrt im Exsiccator über Schwefelsäure zu einer schwach gelben, strahlig krystallinischen Masse, die an der Luft rasch wieder zerfliesst, also sehr hygroskopisch ist. Um den Körper in einer zur Analyse geeigneteren Form zu erlangen, wurde er übergeführt in das

Jodcadmiumdoppelsalz, $C_7H_9N.CH_3J + CdJ_2$,

welches sich aus heisser, wässriger Lösung zunächst ölig abscheidet, nach wenigen Stunden aber völlig erstarrt zu glänzenden, compacten Krystallen. Es löst sich leicht in

[1]) J. B. 1881, S. 430.

Alkohol und scheidet sich beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser zunächst gleichfalls wieder ölig ab; in der kälter gewordenen Lösung beginnt aber bald die Bildung derber, glänzender Krystalle, und die Oeltropfen verwandeln sich rasch in compacte Krystalle. Schmelzpunkt 125°.

1. 0,2749 Grm. gaben 0,1624 Grm. CO_2 und 0,0586 Grm. H_2O.
2. 0,4150 Grm. gaben 0,931 Grm. Schwefelcadmium.

	Berechnet für $C_7H_9N.CH_3J + CdJ_2$:	Gefunden:
C	15,65	16,07 %
H	1,96	2,36 „
Cd	18,15	17,43 „

Das β-Aethylpyridin-Chlormethylat wurde aus dem Jodmethylat dargestellt durch Schütteln resp. Digeriren desselben in verdünnter wässriger Lösung mit frisch gefälltem Chlorsilber. Auch das Chlormethylat ist in Wasser äusserst leicht löslich und zerfliesslich; im Exsiccator über Schwefelsäure erstarrt es zu einer völlig farblosen, strahlig-krystallinischen Masse, welche an die Luft gebracht sofort wieder zu zerfliessen beginnt.

Gleich dem Jodmethylate musste daher auch das Chlormethylat in Form von Doppelsalzen zur Analyse gebracht werden. Als schwer löslich haben sich erwiesen das Platinsalz, das Quecksilbersalz, das Goldsalz und auch das Pikrat. Näher untersucht wurden nur die beiden ersteren.

Das Platinsalz, $(C_7H_9N.CH_3Cl)_2PtCl_4$, ist in kaltem Wasser schwer löslich und fällt als ein aus feinen, kleinen Nadeln bestehender Niederschlag aus, der sich leicht in heissem Wasser löst. Aus seiner heissen, salzsäurehaltigen Lösung in Wasser scheidet es sich beim Abkühlen in wasserfreien, glänzenden, mehrere Centimeter langen Nadeln ab von der Farbe des Kaliumbichromates, die bei 210° unter Gasentwicklung schmelzen.

0,1486 Grm. hinterliessen 0,0443 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_7H_9N.CH_3Cl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	29,89	29,81 %

Das Quecksilbersalz, $C_7H_9N.CH_3Cl + 2HgCl_2$, scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung in langen, farblosen,

glänzenden Krystallnadeln ab, ist in kaltem Wasser schwer löslich und schmilzt bei 85° — 86°.

0,3700 Grm. gaben bei der Elementaranalyse 0,1818 Grm. CO_2 und 0,0637 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_7H_9N . CH_3Cl + 2HgCl_2$:	Gefunden:
C	13,74	13,41 %
H	1,72	1,92 „

Die Oxydation des synthetischen β-Aethylpyridins wurde in derselben Weise und mit der gleichen Menge ausgeführt wie bei der Brucinbase. Auch hier wurde in guter Ausbeute Nicotinsäure erhalten, Schmelzpunkt 230° — 231°.

Zur Uebersichtlichkeit mögen hier noch in tabellarischer Form die Thatsachen aufgeführt werden, welche für die Identität der beiden Basen beweisend sind:

	β-Aethylpyridin aus Brucin	Synthetisches β-Aethylpyridin
Siedepunkt der Base (corr.)	165 — 165,3°	165,2°
Spec. Gewicht bei 0°	0,9590	0,9585
Schmelzpunkt des Quecksilbersalzes . .	131° — 132°	131° — 132°
„ „ Platinsalzes	208° — 209°	208°
„ „ Platinosalzes . . .	240°	243°
„ „ normal. Goldsalzes .	130°	130° — 131°
„ „ modific. Goldsalzes .	172° — 174°	173° — 174°
„ „ Pikrates	128° — 130°	128° — 130°
Produkt der Oxydation	Nicotinsäure, Schmelzpunkt 230° — 231°	Nicotinsäure, Schmelzpunkt 230° — 231°

β-Aethylpiperidin, $C_7H_{14}NH$.

Diese Piperidinbase war die erste, welche auf künstlichem Wege, aus einer Pyridinbase auf dem Wege der Reduction nach dem jetzt allgemein üblichen Verfahren mittelst Natrium und Alkohol dargestellt wurde und zwar von Wischnegradsky[1];

[1]) Ber. 13 (1880), 2401.

ihm gelang es indes nicht, das Reductionsprodukt zu isoliren, zu trennen von unveränderter Pyridinbase, wenigstens nicht anders als nach fractionirter Destillation durch Ueberführung in das *n*-äthylirte Derivat mittelst Jodäthyl und Kali. Auch Oechsner de Coninck bediente sich dieses Verfahrens, ohne ein Produkt von einheitlichem Siedepunkte zu gewinnen.

Zur Darstellung des β-Aethylpiperidins benutzten wir das synthetische Aethylpyridin. In Antheilen von je 5 Grm. wurde dasselbe in alkoholischer Lösung mittelst metallischem Natrium (je 30 Grm. etwa) auf dem Wasserbade reducirt, und aus dem Reductionsprodukte die secundäre Piperidinbase mit Hilfe ihrer Nitrosoverbindung isolirt; das Nitrosamin scheidet sich beim Behandeln mit Natriumnitrit als rothgelbes Oel ab. Zur Gewinnung der Base wurde dasselbe in einem kräftigen Strome trocknen Chlorwasserstoffes zerlegt, etwa unzersetzt gebliebene Antheile durch Ausschütteln mit Aether entfernt, die Base nach Uebersättigen mit Kali abdestillirt, abgeschieden und über festem Kali getrocknet.[1]

Das β-Aethylpiperidin bildet ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, von ammoniakalischem, dem Pyridin ähnlichen Geruch, raucht an der Luft und ist in Wasser nur wenig löslich. Sein Verhalten gegen Wasser in der Wärme und in der Kälte ist das gleiche, wie wir es bei der Pyridinbase kennen gelernt haben. Es siedet bei 154° — 155° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und besitzt das specifische Gewicht 0,8711 bei 0°, bezogen auf Wasser von 4°.

1. 0,1340 Grm. gaben 0,3680 Grm. CO_2 und 0,1618 Grm. H_2O.

2. 0,1424 Grm. gaben 16 Cbcm. N bei 21,5° und 755 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_{15}N$:	Gefunden:
C	74,33	74,90 %
H	13,27	13,42 „
N	12,39	12,67 „

Das β-Aethylpiperidin verbindet sich unter lebhafter Erwärmung mit Schwefelkohlenstoff. Das Thiocarbamat erstarrt über Schwefelsäure zu einer in Alkohol wie auch in Aether sehr leicht löslichen Krystallmasse.

Das Chlorhydrat, $C_7H_{15}N.HCl$, hinterbleibt beim Abdampfen einer Lösung der Base in Salzsäure als schwach

gelblich gefärbte Krystallmasse, leicht löslich in Wasser wie in Alkohol. Das über Schwefelsäure getrocknete Produkt wird zweckmässig aus Benzol umkrystallisirt, worin es sich leicht in der Hitze löst und bei Abkühlung der Lösung in rein weissen, feinen, hygroskopischen Nadeln sich abscheidet. Schmelzpunkt 141° — 142°.

0,1523 Grm. lieferten 0,1468 Grm. AgCl, entsprechend 0,0362 Grm. Cl

	Berechnet für $C_7H_{15}N.HCl$:	Gefunden:
Cl	23,69	23,76 %

Das Jodhydrat, $C_7H_{15}N.HJ$, dem Chlorhydrat analog dargestellt, bildet eine hellgelb gefärbte Krystallmasse, die sich leicht in kochendem Benzol auflöst und beim Abkühlen dieser Lösung in kleinen, glänzend weissen, hygroskopischen Nadeln sich abscheidet. Die im Exsiccator getrocknete Substanz zeigte den Schmelzpunkt 123°.

0,1532 Grm. lieferten 0,1492 Grm. AgJ, entsprechend 0,0806 Grm. J.

	Berechnet für $C_7H_{15}N.HJ$:	Gefunden:
J	52,70	52,63 %

Das Nitrat bildet blättrige, hygroskopische, in Wasser leicht lösliche Krystalle.

Das Pikrat, $C_7H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht in heissem Wasser und in Alkohol. Aus der heissen wässrigen oder wässrig-alkoholischen Lösung scheidet es sich beim Abkühlen gewöhnlich ölig ab, erstarrt nach kürzerer oder längerer Zeit allmählich vollständig zu schönen, glänzenden, prismatischen Nadeln oder gut ausgebildeten, dicken Prismen. Schmelzpunkt 63°.

0,1621 Grm. gaben 23,5 Cbcm. N bei 20,5° und 757,5 Mm. Barometerstand.

	Berechnet für $C_7H_{15}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$:	Gefunden:
N	16,37	16,47 %

Das Platinsalz, $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$, ist in Wasser leichter löslich als das betreffende Salz der Pyridinbase. Aus schwach mit Salzsäure angesäuerter wässriger Lösung scheidet es sich allmählich in derben, dunkelrothen, prismatischen Krystallen ab, die anscheinend $^1/_2$ Mol. Krystallwasser enthalten, wenigstens wurde neben undeutlichen Verwitterungserscheinungen beim Liegen an der Luft und beim Erhitzen

auf 100° ein dementsprechender Gewichtsverlust von 1,45% constatirt; $^1/_2$ Mol. Krystallwasser würde 1,4% verlangen. Es schmilzt bei 180° unter ganz geringer Gasentwicklung zu einer klaren Flüssigkeit.

0,1162 Grm., bei 100° getrocknet, hinterliessen 0,0357 Grm. Pt.

	Berechnet für $(C_7H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$:	Gefunden:
Pt	30,61	30,72 %

Das Goldsalz, $C_7H_{15}N.HCl + AuCl_3$, krystallisirt bei raschem Ausfallen aus der wässrigen Lösung in glänzenden, prismatischen Nadeln; aus verdünnteren Lösungen scheidet es sich in wohlausgebildeten glänzenden Krystallen ab von rhomboëdrischem Habitus. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen auch in kaltem Alkohol; in alkoholischer Lösung erleidet das Salz allmählich Zersetzung unter Abscheidung von metallischem Gold. Schmelzpunkt 112°.

0,1473 Grm. hinterliessen 0,0637 Grm. Au.

	Berechnet für $C_7H_{15}N.HCl.AuCl_3$:	Gefunden:
Au	43,46	43,25%

Das Quecksilbersalz, sowie das Jodcadmiumsalz sind leicht löslich.

Schliesslich sollen hier noch in Kürze Versuche Erwähnung finden, welche angestellt wurden behufs Prüfung der physiologischen Wirkung resp. Giftigkeit des β-Methylpiperidins, sowie des β-Aethylpiperidins. Zur Anwendung gelangten diese Körper in Form ihrer aus Benzol umkrystallisirten Chlorhydrate an weissen Mäusen, indem diesen Thieren verschieden abgestufte Mengen davon unter die Rückenhaut gebracht wurden.

Die beobachteten Erscheinungen erinnerten lebhaft an diejenigen, welche man bei Coniinversuchen wahrnimmt. Die anfangs gesteigerte Athmung wurde regelmässig verlangsamt, auch traten Speichelfluss und klonische Krämpfe hinzu, und der tödtiche Ausgang erfolgte bei grösseren Gaben unter Steigerung der Krämpfe und Betheiligung der Athemmuskeln an denselben. Die Wirkung tritt bei beiden Basen ziemlich in gleicher Weise in die Erscheinung; ein Unterschied,

wenn auch kein sehr wesentlicher, besteht nur in der Wirkungsintensität, welche steigt mit dem Moleculargewicht. Zieht man Vergleiche mit dem Coniin, so verhält sich die Wirkungsintensität des letzteren zu β-Methylpiperidin, wie 0,076 : 0,542, oder wie 1 : 7,1 und die des Coniins zu β-Aethylpiperidin wie 0,076 : 0,475 oder wie 1 : 6,2.

Kiel, im September 1891.

Zur Kenntniss des sogenannten γ-Bromchinolins;

von

Hermann Decker.

La Coste[1]) erhielt beim Erwärmen einer Lösung von Chinolin in concentrirter Salzsäure mit Brom ein Bromchinolin, das später Claus und Collischonn[2]) durch Erwärmen von Chinolinhydrobromiddibromid $C_9H_7N . BrH . Br_2$, auf einfache Weise darzustellen gelehrt und einer eingehenden Untersuchung unterworfen haben, wobei dieselben zeigten, dass die Oxydation Brompyridindicarbonsäure liefert und deshalb das Brom im Pyridinkerne angenommen werden musste.

Da dieses Bromchinolin von dem α-Bromchinolin verschieden ist, bleibt nur die Wahl zwischen der β- und γ-Stellung des Broms. Um diese Frage zu entscheiden, suchte ich vom Bromchinolin aus zu dem γ-Bromcarbostyril von Baeyer und Bloem[3]), das diese Forscher aus o-Amidophenylpropiolsäure, Friedländer und Weinberg[4]) aus dem Carbostyrillactimäther darstellten, zu gelangen, indem ich die Beobachtung von Erlenmeyer und Rosenhek[5]), dass Chinolin durch Einwirkung unterchloriger Säure Carbostyril lieferte, und die Angabe von Einhorn und Lauch[6]) über die Anwendbarkeit dieser Reaction

---

[1]) La Coste, Ber. 14, 917.
[2]) Claus und Collischonn, Ber. 19, 2508 u. 2763.
[3]) Ber. 15, 2679. [4]) Ann. Chem. 243, 341.
[5]) Ber. 15, 2149.
[6]) Claus und Pollitz, dies. Journ. 41, 42.

auf substituirte Chinoline benutzte, und unterchlorige Säure auf Bromchinolin einwirken liess.

Das nach Claus und Collischonn aus Theerchinolin dargestellte Bromchinolin wurde zu 10 Grm. in Schwefelsäure gelöst, in 5 Liter Wasser gegossen und mit Natronlauge neutralisirt. Die so entstehende Emulsion wird mit Borsäure und Chlorkalklösung[1]) behandelt.

Ueber Nacht scheiden sich schöne Spiesse der neuen Verbindung aus, die jedoch äusserst unbeständig ist und sich schon nach kurzer Zeit verändert, wie auch mit zwei verschiedenen Präparaten ausgeführte Halogenbestimmungen zeigen, die 42,32% und 43,17% Halogen ergaben, während für die Formel eines γ-Brompseudochlorcarbostyrils, $C_9H_5BrONCl$, sich 44,65% berechnen würden. Die Ausbeuten sind nicht befriedigend, da stets ein Theil des Bromchinolins an den Wandungen verharzt. Die Substanz schmilzt rasch erhitzt bei ca. 170°, erstarrt bei fortgesetztem Erhitzen wieder und schmilzt nochmals bei ca. 222°; bei langsamem Erhitzen kann man erreichen, dass die Substanz bei 170° nicht zum Schmelzen kommt, sondern direct bei 222° flüssig wird. Die Verwandlung, die dieser auffälligen Erscheinung zu Grunde liegt, habe ich nicht weiter verfolgt. Durch Erwärmen mit Alkohol oder Essigäther findet keine Umlagerung, wie sie Einhorn und Lauch beim Chlorpseudocarbostyril, das unter diesen Bedingungen p-Chlorcarbostyril erzeugt, beobachtet haben, statt, sondern es bildet sich ziemlich glatt Bromcarbostyril.

Am besten stellt man das Bromcarbostyril durch Lösen des chlorhaltigen Additionsproduktes in concentrirter warmer Natronlauge dar, aus welcher beim Erkalten prachtvolle platte Nadeln des γ-Bromcarbostyrilnatriums herauskrystallisiren. Ebenso kann man das in kleineren glänzenden Blättchen krystallisirende Kaliumsalz erhalten. Beide Salze sind in concentrirten Alkalilaugen so gut wie unlösslich; Wasser zersetzt sie unter Ausscheidung von Bromcarbostyril und dieser Umstand verhindert ihre Reindarstellung.

---

[1]) Ber. 18, 3295.

Das freie Bromcarbostyril krystallisirt aus Alkohol in kleinen Prismen, die zunächst den Schmelzpunkt 248° zeigen; nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und aus heissem Wasser erhielt ich Präparate, die im Roth'schen Apparate den Schmelzpunkt 253° zeigten. Das Bromcarbostyril ist in kochendem Alkohol und Benzol ziemlich leicht, in kochendem Wasser nicht unbeträchtlich löslich; es sublimirt unzerlegt. In concentrirten Säuren und verdünnten Alkalien[1]) löst es sich auch in der Kälte auf. Die Analyse von bei 120° getrockneten Präparaten ergab:

Gefunden:	I (W)[2])	II (W)	III (W)	IV	Berechnet für C_9H_6BrON:
C	48,7				48,30 %
H	3,1				2,67 „
Br		35,9	35,4	35,22	35,71 „

Um mein Bromcarbostyril mit dem γ-Bromcarbostyril von Baeyer und Bloem direct vergleichen zu können, stellte ich mir letzteres nach den Angaben dieser Forscher aus der käuflichen o-Nitropropiolsäure her. Es zeigte schon im Aussehen bedeutende Unterschiede, und sein Schmelzpunkt wurde in Uebereinstimmung mit den Angaben bei 266° gefunden,

[1]) Einhorn und Lauch (Ann. Chem. 243, 351), können für die Löslichkeit der Pseudochlorcarbostyrile in Natronlauge, aus welcher Lösung sie durch CO_2 unverändert wieder ausgefällt werden, keine Erklärung finden. Ich glaube, dass diese Löslichkeit auf der Bildung von Carbostyril und ClONa beruht, die in der alkalischen Lösung bleiben. Kohlensäure macht unterchlorige Säure frei und diese fällt das Carbostyril wiederum als Chlorpseudocarbostyril aus. Bringt man in eine solche Lösung ganz concentrirte Natronlauge, so fällt das in letzterer unlösliche Natriumsalz des Carbostyrils aus.

[2]) Nachdem die in dieser Mittheilung beschriebenen Versuche bereits vor zwei Jahren abgeschlossen waren, machte ich Herrn Welter, der mit der Untersuchung von isomeren Bromchinolinen in anderer Richtung beschäftigt war, darauf aufmerksam, dass man mittels ClOH etc. von den Bromchinolinen ganz allgemein zu Dibromchinolinen, die ein Bromatom in α-Stellung haben, gelangen kann (Siehe: Dies. Journ. 43, 497.) Derselbe zog später auch das γ-Bromchinolin in den Kreis seiner Untersuchungen und gelangte vollkommen unabhängig zu denselben Resultaten wie ich. Von meiner Absicht, die Versuche mit dem γ-Bromchinolin zu publiciren, verständigt, stellte Herr Welter mir in liebenswürdigster Weise seine Beobachtungen und Analysen zur Verfügung. Sie sind jedesmal mit einem (W) bezeichnet.

also 13° höher als derjenige seines soeben beschriebenen Isomeren. Bevor ich jedoch aus diesem Umstande Schlüsse zog, führte ich das Bromcarbostyril vom Schmelzpunkte 253° in ein Dibromchinolin und dieses wiederum in Bromcarbostyril über, in der Erwartung, dass eine eventuelle Verunreinigung, die sich durch Krystallisation nicht entfernen liess und den Schmelzpunkt beeinträchtigte, auf diese Weise fortgeschafft werden könne.

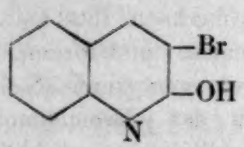
Zu diesem Ende wurde trockenes γ-Bromcarbostyril mit dem 5 fachen Gewichte Phosphorpentabromid auf 120° 2 bis 5 Stunden lang erwärmt, die Reactionsmasse in Eiswasser gegossen und mit Wasserdämpfen destillirt. Das Dibromchinolin geht als ein bald erstarrendes Oel über und krystallisirt aus Alkohol, in dem es leicht löslich ist, in kleinen, derben, zusammengewachsenen Prismen vom Schmelzpunkte 97°.

	Gefunden: (W)	Berechnet für $C_9H_5Br_2N$:
Br	55,9	55,75 %

Es sublimirt unzersetzt und ist in den gewöhnlichen kohlenstoffhaltigen Lösungsmitteln leicht löslich.

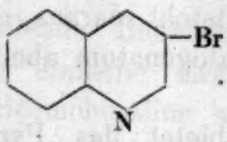
Mit Salzsäure einige Minuten gekocht, geht es glatt in Bromcarbostyril über, das aber den unveränderten Schmelzpunkt 253° zeigt. Ebenso verwandelt wässriges Ammoniak das Dibromchinolin (bei 200° im Rohre) in Bromcarbostyril von unverändertem Schmelzpunkte (W).

Damit ist dieser Schmelzpunkt als der reinen Verbindung zukommend characterisirt, und aus diesem Grunde eine Identität mit dem γ-Bromcarbostyril von Baeyer und Bloem ausgeschlossen. Demzufolge bleibt für das von mir dargestellte Bromcarbostyril bloss die Formel eines β-Brom- α-Oxychinolins:



übrig.

Daraus ergibt sich für das von La Coste gewonnene und von Claus und Collischonn untersuchte sogenannte γ-Bromchinolin die Structur dieses β-Bromchinolins:



Ebenso müssen die zahlreichen von Claus und seinen Mitarbeitern gewonnenen sich von diesem Bromchinolin ableitenden Nitro-[1]), Amido-[2]), Sulfo-[3]) und Bromderivate[4]) nunmehr als Abkömmlinge des β-Bromchinolins aufgefasst werden.

Uebrigens sprechen noch eine Anzahl anderer Thatsachen für die β-Formel. Bei der Entscheidung zwischen der γ- und β-Formel für das Bromchinolin suchte schon Claus aus der Bildung desselben beim Bromiren von Chinolin Schlüsse zu ziehen und nahm an, das Brom gehe in die γ-Stellung, weil das die para-Stellung zum Stickstoff sei. Gehen doch beim Anilin und α-Naphtylamin die Substituenten mit Vorliebe in die p-Stellung und nur ausnahmsweise in die m-Stellung.

Allein ein wesentlicher Unterschied bei der Einwirkung von Salpetersäure, Halogenen und Schwefelsäure auf Pyridin, Chinolin und Acridin gegenüber Anilin oder Naphtylamin fällt sofort auf: der grosse Widerstand den diese Verbindungen den genannten Agentien entgegensetzen. Weiter lehrt die Betrachtung der Substitutionsvorgänge im Pyridin, die doch für das Verhalten des Pyridinkernes im Chinolin die wichtigste Analogie bilden, dass in den wenigen Fällen, in denen eine Substitution überhaupt stattfindet, die eintretenden Gruppen ausschliesslich in die β-Stellung treten.

So entsteht bei 180° aus Pyridin ein Monobrompyridin[5]), das vermittels des Aethoxyl-[6]), Oxy-, Sulfo- und Cyanpyridin-[7]) mit der Nicotinsäure zusammenhängt, und dadurch mit Sicherheit als ein β-Derivat bezeichnet werden muss. Bei weiterer Ein-

---

[1]) Claus und Collischonn, Ber. **19**, 2763.
[2]) Claus und Decker, dies. Journ. [2] **39**, 310.
[3]) Claus und Schmeisser, daselbst.
[4]) Claus und Welter, das. **40**, 387 u. **42**, 234.
[5]) Hofmanu, Ber, **12**. 988.
[6]) Weidel und Blau, Wiener Monatsh. **6**, 667.
[7]) O. Fischer und Renouf, Ber. **17**, 763 u. 1896.

wirkung von Brom entsteht daraus ein Dibrompyridin[1]), in welchem das zweite Halogenatom abermals in die β-Stellung eingetreten ist.

Der Sulfonirung bietet das Pyridin ausserordentlichen Widerstand[2]), schliesslich findet Substitution in der β-Stellung statt, wie O. Fischer durch Ueberführen der entstehenden Sulfonsäure in die Nicotinsäure gezeigt hat.

Danach ist auch zu erwarten, dass, wenn Brom überhaupt in der Pyridinring des Chinolins eintritt, es in die β-Stellung eintreten, und β-Bromchinolin entstehen wird.

Der Grund, weshalb der tertiäre Stickstoff im aromatischen Ringe, statt analog der Amidogruppe im Benzol und Naphtalin in ortho oder para zu orientiren, und α- oder γ-Derivate zu geben, die eintretenden Gruppen in die m-Stellung orientirend, nur β-Derivate entstehen lässt und auch diese bloss bei energischer Einwirkung, mit einem Worte so wirkt wie ein stark negativer Rest, etwa eine Nitrogruppe oder eine Sulfogruppe, ist in dem Umstande zu suchen, dass die Substitutionsreactionen in saurer Lösung vor sich gehen und die Einwirkung eigentlich nicht auf das Pyridin oder Chinolin stattfindet, sondern auf deren Salze resp. Halogenadditionsprodukte. Die diesen zukommenden Gruppen, wie

$\equiv N\begin{matrix}-OSO_3H\\-H\end{matrix}$ (vielleicht sogar $\equiv N\begin{matrix}-SO_3H\\-OSO_3H\end{matrix}$) oder $N\begin{matrix}-Br\\-Br\end{matrix}$

wirken in Bezug auf die Orientirung im aromatischen Ringe etwa wie die Gruppen

$\equiv C-SO_3H$ oder $\equiv C-Br$ (negativer) oder $\equiv C-NO_2$

im Benzolringe. Dadurch erklärt sich auch, warum die Substitutionen im Pyridinringe bloss bei verhältnissmässig hoher Temperatur vor sich gehen, wenn die Salze oder Additionsprodukte zu dissociiren anfangen. Bekanntlich konnten bis heute keine Nitroderivate des Pyridins gewonnen werden; in der Kälte erfolgt keine Nitrirung, weil der Pyridinkern in saurer Lösung negativ ist; bei höherer Temperatur wirkt die Salpetersäure oxydirend ein.

[1]) Pfeifer, Ber. 20, 1550.
[2]) O. Fischer u. Renouf, Ber. 17, 763 u. 1896.

Eine andere auffallende Beobachtung findet in dieser Betrachtungsweise ihre einfache Erklärung. Das α-Bromchinolin[1]), die Nitro-α-Bromchinoline und α-Dibromchinoline[2]) gehen, mit conc. Salzsäure kurze Zeit im offenen Gefässe gekocht, glatt in das Carbostyril, beziehungsweise dessen Nitro- und Bromderivate über. Ebenso machte Skraup[3]) die Beobachtung, dass α-Chlorchinolin, sowie das aus Strychnin gewonnene Chlorchinolin, für welches die γ-Stellung des Halogens, wie weiter unten ausgeführt wird, wahrscheinlich ist, sich mit angesäuertem Wasser leichter als mit Wasser oder alkalihaltigen Wasser zu Carbostyril, resp. Kynurin, umsetzt. Es wirkt hier eben die Gruppe $\equiv N\begin{matrix}-H\\-Cl\end{matrix}$, wie eine stark sauere Gruppe im Benzolkerne auf das in ortho oder para befindliche Halogen wirken würde.

Ferner ist der Widerstand, den die in α-Stellung befindlichen Methylgruppen der Oxydation in saurer Lösung[4]) (SO_4H_2 und CrO_3) bieten, auf denselben Umstand zurückzuführen.

Uebrigens wirkt auch der dreiwerthige Stickstoff[5]) ≡N im Ringe negativer als die Gruppe ≡CH; daher die Stabilität[6]) der α- und γ-Halogenderivate gegenüber alkoholischem Kali und Anilin und die leichte Abspaltbarkeit der in α befindlichen Carboxylgruppen.

Eine weitere wichtige Bestätigung der β-Stellung des Broms im (γ)-Bromchinolin ist das Verhalten des von

---

[1]) Claus und Pollitz, dies. Journ. [2] **41**, 42.

[2]) Siehe oben und auch Welter, dies. Journ. [2] **43**, 500.

[3]) Wien. Monatsh. **10**, 731.

[4]) v. Miller, Ber. **23**, 2252.

[5]) Die negative Natur des Stickstoffes tritt überall zu Tage, wo sie nicht durch positive Wasserstoffatome oder Alkylgruppen verdeckt wird, am eclatantesten in der Stickstoffwasserstoffsäure von Curtius, aber auch im Cyan und seinen Derivaten. Aus der Stellung des Stickstoffes im natürlichen System lässt sich auch ein solches Verhalten voraussehen.

[6]) Koenig und Koerner, Ber. **16**, 2153; Friedländer und Weinberg, Ber. **15**, 335 u. 2678; Knorr, Ann. Chem. **236**, 100; Conrad und Limpach, Ber. **20**, 952.

Kretschy[1]) aus dem Kynurin gewonnenen Chlorchinolins, für welches auch bloss die Stellungen β oder γ in Betracht gezogen werden können. Dasselbe geht nach Skraup[2]), mit verdünnter Salzsäure im Rohre erhitzt, wiederum in Kynurin über, verhält sich also den α-Halogenchinolinen analog. Das (γ)-Bromchinolin[3]) kann stundenlang mit alkoholischer Kalilauge gekocht werden, ohne dass Veränderung eintritt. Das α-Nitro- (γ)-Bromchinolin (das sich noch leichter als (γ)-Bromchinolin umsetzen sollte) habe ich 5 Stunden lang mit conc. Salzsäure auf 150° — 160° erhitzt, ohne dass nennenswerthe Veränderungen stattgefunden haben. Das Brom im (γ)-Bromchinolin ist also so fest wie etwa im β-Brompyridin gebunden.

Diese Verschiedenheit in der Reactionsfähigkeit der Halogenatome findet nur in der Auffassung des Chlorchinolins von Kretschy als γ-Verbindung und des (γ)-Bromchinolins als β-Verbindung ihre Erklärung.

Mithin ist auch für das Kynurin die Formel eines γ-Oxychinolins und für die Kynurensäure die eines β- oder-α-Carboxyl-γ-Oxychinolinsanzunehmen Skraup[2])erhieltaus dem Kynurin zwei isomere Aether, ähnlich wie Friedländer aus Carbostyril den Lactamäther neben dem Lactimäther erhielt. Das bestätigt vollkommen meine Auffassung, denn aus einem β-Oxychinolin ist die Bildung eines Lactamäthers nicht zu erwarten.

Srpek[4]) erhielt aus der bei Oxydation von (γ)-Bromchinolin entstehenden Bromnicotinsäure durch die Kalischmelze einen Körper, den er auf seinen Schmelzpunkt hin als — γ-Oxypyridin auffasst. Angesichts der vielfach beobachteten Umlagerungen, die bei der Kalischmelze stattfinden, glaube ich dieser Angabe gegenüber den anderen Thatsachen zur Beurtheilung der Stellungsfrage keinen besonderen Werth beilegen zu dürfen.

Neben dem α-(γ)-Dibromchinolin entstehen bei der Behandlung des Bromcarbostyrils mit Bromphosphor höher bromirte Produkte, von denen sich ein Tribromchinolin

---

[1]) Kretschy, Monatsh. 2, 77.
[2]) Skraup, das. 10, 731.
[3]) Claus und Collischonn, Ber. 19, 2763.
[4]) Srpek, Monatsh. 10, 717.

vom Schmelzpunkte 174° isoliren liess. Es hatte sich bei der Destillation mit Wasserdämpfen im Zustande vollkommener Reinheit im Liebig'schen Kühler abgesetzt und krystallisirte aus Alkohol in schönen, seideglänzenden, langen Nadeln.

0,1084 Grm. gaben nach Carius 0,1672 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet $C_9H_4Br_3N$:
Br	65,64	65,57 %

Eine Identität mit dem Tribromchinolin von Liubawin[1]) scheint dem Schmelzpunkte nach nicht ausgeschlossen zu sein, doch ist sie aus anderen Gründen nicht anzunehmen. Am wahrscheinlichsten scheint mir für das dritte Bromatom die p-Stellung zu sein.

Mit conc. Salpetersäure zusammengebracht, geht das (γ)-Bromcarbostyril in ein Mononitrobromcarbostyril über, das unter Zersetzung bei 308° — 310° schmilzt. Es krystallisirt in hellgelben, weichen, verzweigten Nädelchen, die in Alkohol ziemlich, in Wasser schwer löslich sind. Mit Alkalien gibt es schöne, in hochgelben Prismen krystallisirende Alkalisalze, die durch Wasser zerlegt werden. Die Stellung der Nitrogruppe wird wahrscheinlich dieselbe wie in dem γ-Nitrocarbostyril von Friedländer und Lazarus, also nicht im Pyridinkerne sein[2]).

Ueber die Addition von Natriumacetessig- und Natriummalonsäureäthern zu den Aethern ungesättigter Säuren;

dritte Mittheilung von

A. Michael und **O. Schulthess.**

In einer Note[3]) zu der zweiten Mittheilung über diesen Gegenstand wurde bemerkt, dass wir analoge Additionsversuche zu einer Reihe von Aethern ungesättigter mehrbasischer Fettsäuren angestellt haben; wir wollen hier die Resultate unserer bisherigen Arbeiten mittheilen.

---

[1]) Liubawin, Ann. Chem. **155**, 318.
[2]) Das. **229**, 246.
[3]) Dies. Journ [2] **43**, 395.

Das früher angewandte Verfahren wurde mit Ausnahme des ersten Versuches dahin abgeändert, dass wir den Alkohol als Lösungsmittel durch absoluten Aether ersetzten, da wir auf diese Weise bessere Ausbeuten und reinere Produkte erzielen konnten. Die berechnete Menge unter Toluol granulirten Natriums wurde in Aether suspendirt und darauf mit dem Malonsäureäther langsam zersetzt.

Unter öfterem Umschütteln hat, sich nach einigen Stunden eine steife Masse von Natriummalonsäureäther gebildet, zu der man nun Portionsweise den ungesättigten Säureäther zusetzt. Die Reaction vollzieht sich vollständig bei gewöhnlicher Temperatur in 12 — 36 Stunden, wobei eine klare, meistens gelb bis braun gefärbte Lösung erhalten wird, da die Natriumverbindungen aller von uns untersuchten Produkte dieser Art in Aether leicht löslich sind. Das Lösungsmittel wird sodann etwa zur Hälfte abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure zersetzt, die obere, ätherische Schicht abgehoben, getrocknet und im luftverdünnten Raum destillirt.

Addition von Natriummalonsäureäther zu Fumarsäureäther.

Zu einer mit Alkohol bereiteten Lösung von Natriummalonsäureäther fügten wir die berechnete Menge Fumarsäureäther und liessen bei Zimmertemperatur die Einwirkung vor sich gehen. Nach ungefähr 12stündigem Stehen wurde der Alkohol abdestillirt, und die erhaltene Masse mit Wasser und Säure versetzt. Das getrocknete ölige Produkt ging unter 16 Mm. Druck constant bei 202° — 203° über. Mit concentrirter Kalilauge in der Wärme verseift, bildet sich unter Kohlensäureabspaltung das Salz der Tricarballylsäure, wie wir in der oben citirten Note vorläufig angeführt hatten.

Einwirkung von Natriummalonsäureäther auf Maleïnsäureäther.

Aus dem Silbersalz dargestellter und durch Fractioniren gereinigter Maleïnsäureäther wurde zu der äquivalenten Menge auf die oben beschriebene Weise mit Aether bereiteten Natriummalonsäureätherlösung, in kleinen Quantitäten gefügt; nach eingetretener Lösung konnte das Additionsprodukt wie angegeben gewonnen werden. Beim Fractioniren im Vacuum zeigte sich,

dass der auf diese Weise erhaltene Körper den gleichen Siedepunkt besitzt, wie der aus Fumarsäureäther erhaltene Tetracarbonsäureäther; er destillirte unter 16 — 17 Mm. Druck zwischen 202° und 203° (Bad 225°).

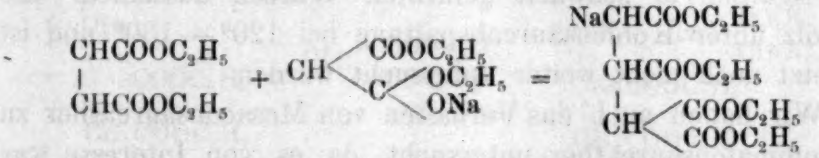
Eine Verbrennung ergab folgende Zahlen:

0,1336 Grm. Substanz lieferten 0,0880 Grm. H_2O und 0,2643 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{24}O_8$:	Gefunden:
H = 7,23	7,32 %
C = 54,22	53,96 „

Durch Kochen mit Barythydrat wird dieser Ester in kurzer Zeit ohne Kohlensäureabspaltung vollständig verseift. Das schwer lösliche Barytsalz wurde mit verdünnter Salzsäure zersetzt, die Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht und der Rückstand mit Essigäther ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein wasserklarer Syrup, der, auf 120° — 130° erhitzt, Kohlensäure abgab, unter Bildung einer Säure, die obgleich schon bei 155° — 156° schmelzend, durch ihr Eisen-, Blei- und Silbersalz als Tricarballylsäure genügend characterisirt wnrde.

Für die besprochenen Additionen lässt sich der Vorgang durch dieselbe Gleichung veranschaulichen:



Citraconsäure- und Natriummalonsäureäther.

Auf ganz analoge Art wie im vorigen Versuche addirten wir Natriummalonsäureäther zu Citraconsäureäther. Das abgeschiedene, getrocknete Oel destillirte im Vacuum bei 20 Mm. Druck von 196° — 210° über (Bad 220°); beim Rectificiren unter demselben Drucke konnte die Hauptmenge zwischen 204° und 205° aufgefangen werden.

Bei einer weiteren Darstellung in etwas grösserem Massstabe wurde der Siedepunkt bei 17 Mm. Druck zu 201° (uncorr.) beobachtet.

In reinem Zustande bildet diese Verbindung eine völlig farblose Flüssigkeit von äusserst bitterem Geschmack; unter gewöhnlichem Druck destillirt sie unter theilweiser Zersetzung etwas über 300°.

Die Elementaranalysen gaben folgende Zahlen:

1. 0,2305 Grm. Substanz gaben 0,1626 Grm. H_2O und 0,4727 Grm. CO_2.
2. 0,2099 Grm. Substanz gaben 0,1443 Grm. H_2O und 0,4261 Grm. CO_2.

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_8$:	Gefunden: I.	II.
H = 7,54	7,84	7,64 %
C = 55,49	55,91	55,36 „

10 Grm. reinen Aethers wurden mit 20 Grm. Barythydrat kochend verseift. Das Barytsalz scheidet sich als krystallinischer Niederschlag aus, der, in Wasser sehr wenig löslich, nach dem Trocknen im Exsiccator und bei 100° noch zwei Moleküle Krystallwasser enthält, die erst bei 130° — 140° das Salz verlassen.

Mit einer Probe des bei 100° getrockneten Salzes wurde eine Baryum- und eine Wasserbestimmung ausgeführt:

0,3004 Grm. Substanz ergaben 0,2602 Grm. $BaSO_4$.
0,2316 Grm. verloren beim Trocknen bei 130° — 145° 0,0148 Grm. H_2O

Berechnet für $C_8H_6O_8Ba_2 . 2H_2O$:	Gefunden:
Ba = 50,74	50,93 %
H_2O = 6,67	6,41 „

Durch Zersetzen des Salzes mit Salzsäure wurde eine neue Säure gewonnen, die sich aus der concentrirten Lösung in Essigäther in schwach gefärbten Warzen ausschied. Sie schmolz unter Kohlensäureabspaltung bei 120° — 130° und ist bis jetzt noch nicht weiter untersucht worden.

Wir haben auch das Verhalten von Mesaconsäureäther zu Natriummalonsäureäther untersucht, da es von Interesse war zu erfahren, ob die nämliche Additions-Verbindung dabei entstehen würde, als aus Citraconsäureäther.

Die Reaction verlief in gleicher Weise und gab in guter Ausbeute eine farblose, dickliche Flüssigkeit, die bei der zweiten Destillation unter 20 Mm. Druck constant von 204° — 206° überging (Bad 230°), völlig mit den beim Citraconsäureadditionsprodukt gefundenen Daten übereinstimmend.

Durch eine Verbrennung wurde die entsprechende Zusammensetzung erwiesen:

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_8$:	Gefunden:
H = 7,54	7,49 %
C = 55,49	55,25 „

Auch das durch Verseifung bereitete Baryumsalz konnte nicht von dem oben beschriebenen unterschieden werden in Bezug auf Löslichkeit oder sonstiges Verhalten.

Allerdings kann in der Thatsache, dass die Additionsprodukte des Fumar- und Maleïnsäureäthers einerseits und des Citracon- und Mesaconsäureäthers andererseits gleich liegende Siedepunkte besitzen, kein absoluter Beweis für deren Identität gesucht werden; immerhin hat diese naheliegende Vermuthung durch diese Ergebnisse an Wahrscheinlichkeit gewonnen.

Als im engen Verhältnisse zu den bereits untersuchten ungesättigten Aethern stehend haben wir ebenfalls den

Itaconsäureäther auf Natriummalonsäureäther einwirken lassen. Es trat merklich schneller Lösung ein, als bei allen schon erwähnten Versuchen. Auf Grund der allgemein angenommenen Constitution des Itaconsäureäthers, lässt sich diese Erscheinung erklären, da der Kohlenstoff des ungesättigten Methylens relativ positiver sein, und grössere Verwandtschaft zum Malonsäureätherrest $-CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5}$ haben muss, als das an Carbäthoxyl gebundene Kohlenstoffatom im Citra- oder Mesaconsäureäther.

Nach der positiv-negativen Regel soll sich die Addition auf folgende Art vollziehen:

$$\begin{array}{l} CH_2 \\ | \\ C-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} + CH<^{COOC_2H_5}_{COC_2H_5}(ONa) = \begin{array}{l} CH_2-CH<^{COOC_2H_5}_{COOC_2H_5} \\ | \\ CNaCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array}$$

Aus der Reactionsmasse wurde der freie Aether abgeschieden und durch Destillation im Vacuum gereinigt. Unter 17 Mm. Druck geht er vollständig über bei 211,5° — 212,5°.

Kochende Barytlösung verseift den Körper sehr leicht, indem sich das entsprechende Baryumsalz bildet, das auch im Wasser sehr schwer löslich ist.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

0,2379 Grm. des Aethers verbrannten zu 0,1621 Grm. H_2O und 0,4831 Grm. CO_2.

0,1925 Grm. des bis zum constanten Gewichte getrockneten Baryumsalzes gaben 0,1771 Grm. $BaSO_4$.

Berechnet für $C_{16}H_{26}O_8$:	Gefunden:
H = 7,54	7,57 %
C = 55,49	55,41 „
Berechnet für $C_8H_8O_8Ba_2$:	Gefunden:
Ba = 54,35	54,10 %

Ein mit dem soeben besprochenen identisches Produkt haben wir dargestellt durch Einwirkung von Itachlorbrenzweinsäureäther[1]) auf Natriummalonsäureäther. Durch Behandeln mit Alkohol und Salzsäuregas wurde Aether aus Itachlorbrenzweinsäure erhalten und durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt. Unter 17 Mm. — 18 Mm. Druck siedet er constant und ohne die geringste Zersetzung bei 139°. Der Versuch wurde ebenfalls in ätherischer Lösung ausgeführt und gab in guter Ausbeute, jedoch erst nach längerem Stehen, einen Aether, der unter 17 Mm. Druck bei 211° — 212° überging. Seine Bildungsweise lässt nach folgender Gleichung die Identität mit der aus Itaconsäureäther gewonnenen Verbindung erklären:

$$\begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CHCOOC_2H_5 \\ | \\ CH_2COOC_2H_5 \end{array} + NaCH\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2-CH\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ COOC_2H_5 \end{array} \\ | \\ CH-COOC_2H_5 \\ | \\ CH_2-COOC_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

Lässt man diesen Tetracarbonsäureäther mit concentrirter wässriger Ammoniaklösung stehen, so findet schon in einigen Tagen Umsetzung in ein krystallinisches Amid statt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser schmelzen seine Krystalle unter Zersetzung bei 250°. Eine Stickstoffbestimmung wies auf das Amid der vierbasischen, dem Aether entsprechenden Säure hin:

---

[1]) Nach einer Angabe von Swarts (Z. Chem. **1866**, 722) soll die Itachlorbrenzweinsäure mit Ammoniak behandelt Mesakonsäure liefern, eine Bildung dieser Säure, die mit der jetzt allgemein angenommenen Constitution der Itachlorbrenzweinsäure im Widerspruche steht. Swarts stellte die Itachlorsäure durch Erhitzen von Itakonsäure mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohre auf 130° dar und erhielt etwa die Hälfte der theoretischen Menge. Man kann aber das Additionsprodukt in fast theoretischer Ausbeute und im reinen Zustande erhalten durch 2stündiges Erhitzen von Itaconsäure mit bei 0° gesättigten Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 100°. Sie schmilzt bei 140° — 141°, erstarrt beim Erkalten und schmilzt nun bei 138° — 139°. Sie scheint beim Schmelzen eine kleine Zersetung zu erleiden, da nach abermaligem Erstarren die Probe nun bei 135° — 137° schmolz. Ich habe die Säure nach Angabe von Swarts mit Ammoniak, und unter mehrfacher Abänderung der Verhältnisse, behandelt, konnte aber in keinem Falle die Bildung von Mesakonsäure constatiren, und es ist wahrscheinlich, dass diese Beobachtung auf einem Irrthume beruht. A. Michael.

0,1015 Grm. Substanz gaben 21,5 cc. Stickstoff unter 750,5 Mm. Druck und bei 16,5°.

Berechnet für $C_8H_{14}O_4N_4$:	Gefunden:
N = 24,35	24,40 %

Gleichzeitig haben wir auch die aus Citraconsäure- und Mesaconsäureäther gewonnenen Additionskörper auf ihr Verhalten zu wässrigem Ammoniak geprüft. Während unter ganz gleichen Bedingungen das Mesaconsäureprodukt nicht die geringste krystallinische Ausscheidung gab und nach einigen Wochen unter theilweiser Verseifung ganz in Lösung gegangen war, sahen wir an der mit dem Citraconsäureätheradditionsprodukte angestellten Probe nach einigen Tagen einige Kryställchen sich absetzen, von der gleichen Form wie diejenigen des oben untersuchten Amids. Im Laufe einer Woche vermehrte sich die Krystallisation noch um ein Weniges; nach etwa 4 Wochen, als alle Oeltropfen verschwunden waren, also der Rest des Aethers sich in der Ammoniakflüssigkeit gelöst hatte, wurde abfiltrirt und die kleine Menge fester Substanz gewogen. Sie betrug annähernd $1^1/_2$ % des angewandten Esters. Der Schmelzpunkt lag bei 245° und nach einmaligem Umkrystallisiren constant bei 250°, in Uebereinstimmung mit dem Amid aus der Itaconsäure-Malonsäureätherverbindung.

Die naheliegende Erklärung für diese Erscheinung fanden wir in einer Verunreinigung des zur Darstellung des Aethers angewandten Citraconsäureanhydrids durch Itaconsäureanhydrid. Diese Möglichkeit auszuschliessen, destillirten wir das zu verwendende Citraconsäureanhydrid noch einmal unter gewöhnlichem Drucke und verarbeiteten es genau wie das erste Mal. Die neue Portion Additionsprodukt schien anfangs mit Ammoniak kein Amid abscheiden zu wollen; aber nach einer Woche wurden wieder einige Krystalle sichtbar, die sich dann nicht mehr vermehrten und die diesmal kaum $^1/_4$ % des angewandten Esters betrugen, ohne Zweifel noch von einer geringen Menge Itaconsäureanhydrid im Ausgangsmateriale herrührend. Dieser Versuch scheint zu zeigen, dass es viel schwieriger ist, das Itaconsäureanhydrid vollständig in Citraconsäureanhydrid umzusetzen, als bisher geglaubt wurde[1]), und wahrscheinlich

[1]) Anschütz u. Petri, Ber. 1880, S. 1540.

sind solche Gemische gewöhnlich als reines Produkt betrachtet worden.

In allen bisher zu solchen Additionen verwendeten ungesättigten Säureäthern befindet sich die doppelte Bindung des Kohlenstoffes in der α-β-Stellung zu einer oder zwei Carbäthoxylgruppen. Um zu untersuchen, ob in der β-γ Stellung zum Carbäthoxyl ungesättigte Säureäther diese Additionsfähigkeit der ersteren beibehielten, stellten wir nach Conrad und Bischoff[1]) den Allylmalonsäureäther dar durch Einwirkung von Allyljodid auf Natriummalonsäureäther. Der zum Versuche verwandte Allylmalonsäureäther siedete zwischen 218° — 226° und wurde im Vacuum rectificirt, wo er unter 19 Mm. — 20 Mm. Druck von 118° – 124° überging. Da der wie gewöhnlich in Aether suspendirte Natriummalonsäureäther nach Zusatz der äquivalenten Menge Allylmalonsäureäthers selbst nach mehrtägigem Stehen nicht in Lösung ging, wurde der Aether abdestillirt und durch trockenes Toluol ersetzt. Nach 6 stündigem Kochen am Rückflusskühler erstarrte die Masse beim Erkalten zu einem Brei, der dann mit Wasser und Schwefelsäure behandelt wurde.

Das abgeschiedene Aethergemisch wurde der Destillation im Vacuum unterworfen. Nachdem alles Toluol übergegangen, stieg die Temperatur rasch; unter 20 Mm. Druck fing bei 115° eine farblose Flüssigkeit zu destilliren an, jedoch ohne Anhalten erhöhte sich fortwährend die Siedetemperatur bis gegen 150°, wo alles verflüchtigt war bis auf einen braunen harzigen Rückstand. Ein Versuch, aus dem Gemische eine einheitliche Verbindung zu isoliren, zeigte, dass dasselbe aus einem Gemenge von Malonsäure- und Allylmalonsäureäther bestand. Eine Verbindung der beiden hat sich, wenigstens im Sinne der betrachteten Additionen, nicht gebildet. Die negative Carbäthoxylgruppe übt somit einen zu schwachen Einfluss auf den ungesättigten Kohlenstoff in der β-Stellung aus, als dass dieser hinreichend negativ würde, um die Natriummalonsäureätheraddition zu veranlassen.

Unsere Versuche über Addition ungesättigter Säureäther zu Natracetessigäther haben wir auf Fumar- und Akryl-

[1]) Ann. Chem. 204, 163.

säureäther ausgedehnt, sind aber bis jetzt noch zu keinem endgültigen Resultate gekommen, da die Zersetzbarkeit der gebildeten Substanzen die Isolirung und Reindarstellung der Produkte sehr erschwert. Wir gedenken das Studium dieser Reaction fortzusetzen und werden später deren Ergebnisse mittheilen.

Zur Polymerisation der Nitrile;

von

E. von Meyer.

Die Bildungsweise, sowie Constitution der durch Vereinigung von 2 Mol. Nitril entstehenden Körper sind durch frühere Arbeiten von mir aufgeklärt worden[1]). Diese Verbindungen sind als Imidonitrile von der allgemeinen Formel: R.C(NH).CHRCN zu betrachten. Durch quantitative Versuche ist der Nachweis geliefert worden, dass mit ihrer Bildung (Einwirkung von Natrium auf in Aether gelöstes Nitril) die Zersetzung eines Mol. Nitril: RCN in Cyannatrium und das Radical R Hand in Hand geht, welches letztere sich mit dem, einem zweiten Mol. Nitril entstammenden Atom H zu dem Kohlenwasserstoff RH vereinigt.

Die Herren Hanriot und Bouveault[2]) hatten dem „dimolekularen Cyanäthyl“ eine andere Constitution zugeschrieben, aber später, durch Thatsachen gedrängt, meine Ansicht adoptirt. Ein anderer Irrthum, dem die Genannten verfallen sind, möge hier berichtigt werden. Sie geben nämlich als Ursache der Entwickelung von Aethan aus Cyanäthyl und Natrium die Anwesenheit des Aethers an, übersehen aber dabei gänzlich die Bildung grosser Mengen Cyannatrium; sie behaupten, dass bei Anwendung von Benzol statt Aethers nur Wasserstoff entwickelt werde. Dies ist unrichtig: Durch Versuche mit Cyanäthyl, Benzol und Natrium wurde die Entstehung von Aethan und viel Cyannatrium nachgewiesen. Die Polymerisation der Nitrile ist also stets von jener, oben er-

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 337; **39**, 188.

[2]) Bull. soc. chim. **51**, 170.

wähnten Reaction begleitet, und somit bleibt die von mir zuerst gegebene Erklärung jenes Vorganges in Kraft.

Auch die Annahme der genannten Chemiker, dass in dem Produkte der Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl die Natriumverbindung des letzteren ($CH_3 . CH . Na . CN$) enthalten sei, kann durch meine und Holtzwart's Versuche als widerlegt gelten. Ob das Natrium in der Verbindung: $C_6H_9NaN_2$ mit Stickstoff verbunden ist (wie ich annahm) oder mit Kohlenstoff (nach Bouveault's Meinung), ist eine Frage, die sich ebenso wenig sicher entscheiden lässt wie die, ob in dem Natriumacetessigäther das Metall an Kohlenstoff oder an Sauerstoff gebunden ist.

Leipzig, im December 1891.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Clark Universität, Worcester, Mass., U. S. A.

Ueber die Einwirkung von Acetessigäther auf Chinone: Synthese von Benzofurfuran-Derivaten.

von

Massuo Ikuta.

Behandelt man Chloranil mit Natracetessigäther, so gelingt es leicht, ein oder zwei Chloratome in dem ersteren durch Acetessigäthergruppen zu ersetzen. Das Studium der erhaltenen Mono- und Disubstitutionsprodukte hat zu einer interessanten Synthese einer Anzahl von Furfuranderivaten geführt.

Trichlorchinonacetessigäther, $C_6Cl_3O_2(C_6H_9O_3)$.

10 Grm. Acetessigäther, in etwa 100 Ccm. Benzol gelöst, werden durch Natrium, in Form von feinem Draht, in das Natriumsalz übergeführt. Zu der erhaltenen Emulsion wird langsam unter kräftigem Umschütteln fein gepulvertes Chloranil (18 Grm., 1 Mol.) hinzugesetzt. Es tritt sofort Einwirkung ein, die Lösung färbt sich blau, dunkelgrün und schliesslich braun. Zur Vollendung der Reaction wird die Masse auf dem Wasserbade erwärmt, oder auch einige Stunden in der Kälte stehengelassen. Der in Benzol unlösliche Theil wird abfiltrirt und wiederholt mit frischem Benzol gewaschen. Er besteht aus Kochsalz, den Natriumsalzen des mono- und disubstituirten Acetessigäthers, Derivaten des Chloranils, nebst sehr viel Harz[1]), so dass es sich nicht lohnt, denselben weiter aufzuarbeiten.

[1]) Von diesem Theile, nach dem Ansäuren, Extrahiren mit Benzol und Umkrystallisiren aus Alkohol, wurde immer eine sehr geringe Menge gelber Prismen erhalten (Schmelzpunkt 183°, löslich in Alkalien mit gelber Farbe) und auch dunkelbraune Nadeln (unlöslich in Alkalien), die bei 270° schmolzen, aber in nicht genügender Menge für ein weiteres Studium.

Von dem klaren, orange gefärbten Filtrate wird nun das Benzol abdestillirt, und die letzten Spuren desselben durch längeres Erhitzen in einer Schale auf dem Wasserbade entfernt. Der dunkelorange gefärbte ölige Rückstand besteht aus einem Gemische von Acetessigäther und den mono- und disubstituirten Acetessigäthern, Derivaten des Chloranils; bei Zusatz von wenig Alkohol und Kratzen mit einem Glasstab erstarrt derselbe grösstentheils. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol wurden grosse, orange Rhomboëder von Dichlorchinondiacetessigäther erhalten, welche leicht mechanisch von einander getrennt werden können. Letztere Substanz ist auch etwas schwerer löslich in Alkohol.

Das rothe Monosubstitutionsprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis es den constanten Schmelzpunkt 14° zeigte, darauf bei 70° — 75° getrocknet und analysirt.

0,3014 Grm. Substanz gaben 0,4737 Grm. CO_2 und 0,0738 Grm. H_2O.
0,2524 Grm. Substanz gaben 0,3158 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_3O_5$:	Gefunden:
C	42,42	42,86 %
H	2,69	2,72 „
Cl	31,37	30,95 „

Trichlorchinonacetessigäther löst sich leicht in Benzol, Chloroform und heissem Alkohol, etwas schwerer in Essigsäure, am geringsten in Aether. Er löst sich in Alkalien und Ammoniak mit blauer Farbe, die aber schnell beim Stehen in Orangegelb übergeht. Eine alkoholische Lösung gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung. Durch Anilin wird er in ein farbloses Additionsprodukt übergeführt, welches bei 146° schmilzt, während rauchende Salpetersäure auf ihn einwirkt unter Bildung einer gelben, sehr unbeständigen Substanz. Reductionsmittel führen ihn leicht in das entsprechende Hydrochinon über,

Trichlorhydrochinonacetessigäther,

$C_6Cl_3(OH)_2(C_6H_9O_3)$

Obiges Chinon wird quantitativ reducirt, indem man dasselbe in 6 Theilen Alkohol löst und abwechselnd Zinkstaub und

verdünnte Schwefelsäure in kleinen Quantitäten hinzusetzt, bis die Lösung farblos wird. Bei Zusatz von Wasser scheidet sich das Hydrochinon zunächst ölig aus, aber es erstarrt sehr bald, und wurde dann aus Benzol umkrystallisirt, woraus man es in farblosen Rhomboëder vom Schmelzpunkt 132° erhält.

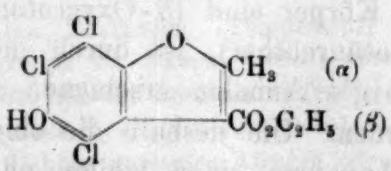
0,2204 Grm. Substanz, bei 105° getrocknet, gaben 0,3444 Grm. CO_2 und 0,0707 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}Cl_3O_5$:	Gefunden:
C	42,20	42,61 %
H	3,22	3,62 „

Das Hydrochinon ist in der Kälte schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Es löst sich in Alkalien mit schwach gelber Farbe, die sehr schnell in Dunkelgrün und Gelb übergeht. Eine alkoholische Lösung der Substanz gibt mit Eisenchlorid eine blutrothe Färbung (vergl. das Chinon).

Die bemerkenswertheste Eigenschaft dieser Substanz ist unzweifelhaft die Leichtigkeit, mit welcher sie ein Molekül Wasser verliert, indem sie in ein Benzofurfuranderivat übergeht.

Trichlor-p-oxybenzofurfuran-α-methyl-β-carbonsäureäther,



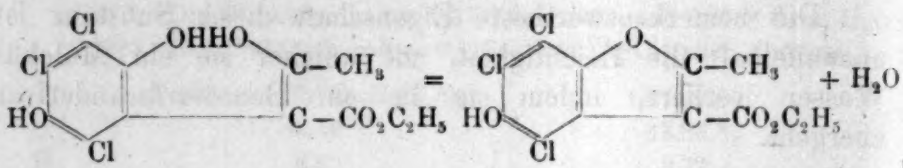
Zur Darstellung dieses Körpers löst man Trichlorhydrochinonacetessigäther in der 10fachen Menge Eisessig und nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Schwefelsäure kocht man etwa eine Stunde lang, oder bis eine Probe auf Zusatz von Wasser einen weissen Niederschlag gibt, der nicht durch alkoholisches Eisenchlorid gefärbt wird. Nach Zusatz von wenig Wasser scheidet sich dann beim Erkalten das Benzofurfuranderivat in farblosen, durchsichtigen Nadeln, vom Schmelzpunkt 138°, aus. Die Substanz wurde einmal aus Eisessig umkrystallisirt und dann bei 110° getrocknet uud analysirt:

0,2530 Grm. Substanz geben 0,4131 Grm. CO_2 und 0,0672 Grm. H_2O.
0,2005 Grm. Substanz gaben 0,2638 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{12}H_9Cl_3O_4$:	Gefunden:
C	44,51	44,53 %
H	3,71	2,95 „
Cl	32,92	32,54 „

Der Körper löst sich leicht in Chloroform, schwerer in Alkohol, Aether und kaltem Eisessig; er gibt keine Färbung mit Eisenchlorid und löst sich farblos in Alkalien auf.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine dunkel rothblaue Färbung, welche sehr characteristisch ist, auch für andere Benzofurfuranderivate. Durch alkoholisches Kali wird er leicht verseift unter Bildung der entsprechenden einbasischen Säure. Dieses Furfuranderivat entsteht unzweifelhaft nach folgender Gleichung:

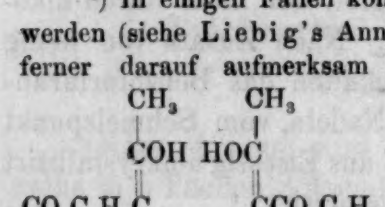


Trichlorhydrochinonacetessigäther — Trichlor-p-oxybenzofurfuran-α-methyl-β-Carbonsäureäther

Dass der Acetessigäther und seine Monosubstitutionsprodukte hydroxylhaltige Körper sind (β-Oxycrotonsäureäther und α-äthyl-β-oxycrotonsäureäther), ist durch die Arbeit von Nef, welche in Liebig's Annalen erschienen ist[1]), höchst wahrscheinlich geworden. Um deshalb die obige Reaction zu erklären ist die Annahme einer labilen oder Pseudoform des Trichlorhydrochinonacetessigäthers durchaus nicht nothwendig. Die Leichtigkeit, mit welcher diese Anhydridbildung stattfindet, hängt nur von der Lagerung der Atome im Raume[2]) ab.

[1]) Bd. **266**, 52.

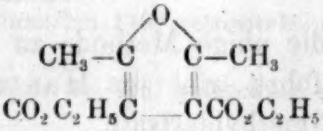
[2]) In einigen Fällen konnte überhaupt nur das Anhydrid erhalten werden (siehe Liebig's Annalen). Bei dieser Gelegenheit möchte ich ferner darauf aufmerksam machen, dass Diacetbernsteinsäureäther,



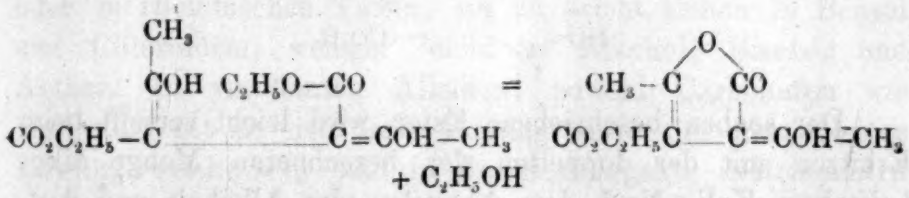
nach Knorr entweder Wasser abspaltet (bei 200°), indem sich ein Furfuranderivat

Benzofurfuranderivate wurden zuerst von Fittig und Ebert[1]) aus Cumarinderivaten erhalten, und später hat Rössing[2]) Cumaron aus o-Aldehydophenoxylessigsäure erhalten. Eine allgemeine Methode zur Darstellung solcher Körper wurde von Hantzsch[3]) entdeckt. Sie besteht darin, dass man Phenolsalze mit α-Chloracetessigäther behandelt, z. B.:

(Ber. **17**, 2863) bildet oder Alkohol (bei 170°) unter Bildung von Isocarbopyrotritarsäureäther



(Ber. **22**, 159). Knorr nimmt an, dass die letztere Substanz ein Ketopentamethylenderivat sei, wie auch Fittig (Ber. **18**, 3410), den Pyrotritarsäureäther als ein Ketopentamethylenderivat ansieht. Es ist aber viel wahrscheinlicher, dass die Abspaltung von Alkohol von Diacetbernsteinsäureäther wie folgt stattfindet:

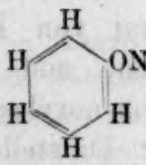


Diacetbernsteinsäureäther — Isocarbopyrotritarsäureäther

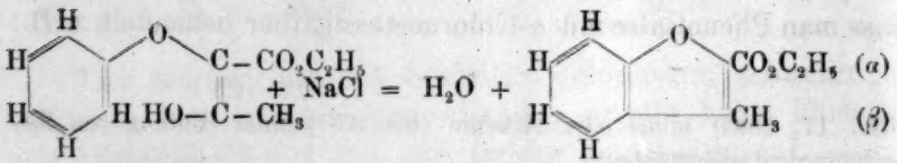
d. h., in bestimmten Zuständen (Temperatur) ist die Hydroxylgruppe einer Acetylgruppe im Raume nahe der Aethoxylgruppe im $COOC_2H_5$, während bei höherer Temperatur (200°) die Verhältnisse sich ändern, so dass die zwei Hydroxyle der Acetylgruppen näher bei einander sind, es kann deshalb entweder Alkohol oder Wasser abgespalten werden.

Knorr hat auch die obige Formel für Isocarbopyrotritarsäureäther in Betracht gezogen, aber er gibt der Pentamethylen-Formel den Vorzug auf Grund des Verhaltens der Substanz gegen Alkalien (Ber. **22**, 167); die anderen Reactionen des Isocarbopyrotritarsäureäthers können aber viel besser durch obige Lactonformel erklärt werden. Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass ein ähnliches Verhältniss vorhanden ist in der sehr verwickelten Pyrotritarsäurereihe, wie Feist (Ann. Chem. **257**, 253) es in so schöner Weise bei der Dehydracetsäure nachgewiesen hat. J. U. Nef.

[1]) Ann. Chem. **216**, 170.
[2]) Ber. **17**, 3000.
[3]) Ber. **19**, 1292, 2930; **20**, 1332.



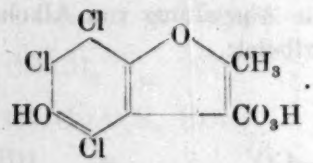
Natriumphenolat. α-Chloracetessigäther.



Zwischenprodukt. Benzofurfuranderivat.

Während also die obige Methode zu α-Methyl-β-carbonsäureätherderivaten führt, gibt die Hantzsch'sche Synthese α-carbonsäureäther-β-methylderivate.

Trichlor-p-oxybenzofurfuran-α-methyl-β-carbonsäure,



Der soeben beschriebene Ester wird leicht verseift beim Erhitzen mit der doppelten der berechneten Menge alkoholischem Kali. Nach dem Abtreiben des Alkohols und Aufnahme mit Wasser scheidet verdünnte Essigsäure die Säure in farblosen Nadeln aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt und so in farblosen, durchsichtigen Nadeln vom Schmelzpunkt 258° erhalten. Die Substanz ist unzersetzt flüchtig und wird beim Erhitzen auf 100° matt.

0,2736 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,4090 Grm. CO_2 und 0,0439 Grm H_2O.

0,2130 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,3076 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{10}H_5Cl_3O_4$:	Gefunden:
C	40,61	40,76 %
H	1,70	1,78 „
Cl	36,04	35,72 „

In seinem Verhalten gegen organische Lösungsmittel, concentrirte Schwefelsäure und Alkalien gleicht die freie Säure durchaus dem Aethylester.

p-Dichlorchinondiacetessigäther, $C_6Cl_2O_2(C_6H_9O_3)_2$.

Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man genau wie oben beim Monosubstitutionsprodukt mit der Ausnahme, dass man zweimal so viel Natracetessigäther anwendet.

Das erhaltene Rohprodukt wurde aus Alkohol umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt des Körpers auf 127°—128° stieg.

Die alkoholischen Filtrate enthalten immer etwas Monosubstitutionsprodukt neben grünlichgelben Prismen vom Schmelzpunkt 183° (oben erwähnt).

0,2492 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,4515 Grm. CO_2 und 0,0944 Grm. H_2O.

0,3003 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,1947 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{18}H_{18}Cl_2O_8$:	Gefunden:
C	49,88	49,41 %
H	4,16	4,21 „
Cl	16,39	16,04 „

Die Substanz krystallisirt in rein gelben Rhomboëdern oder in rhombischen Tafeln; sie ist leicht löslich in Benzol und Chloroform, weniger leicht in Alkohol, Eisessig und Aether. In verdünnten Alkalien, sowohl Carbonaten wie Hydraten, löst sie sich unter Bildung einer tief blauvioletten Lösung, welche sehr bald in Braun übergeht. Natriumnitrit reagirt auf eine alkoholisch Lösung der Substanz in der Kälte, es bildet sich ein Körper, welcher in gelben Prismen krystallisirt (Schmelzpunkt 184°) und sowohl Chlor wie Stickstoff enthält. Rauchende Salpetersäure wirkt auf das Chinon sofort ein unter Bildung einer gelben, sehr unbeständigen Substanz. Eisenchlorid gibt eine tief blaurothe Färbung.

Eine der bemerkenswerthen Eigenschaften der Substanz ist die Leichtigkeit, mit welcher dieselbe Additionsprodukte liefert; dieselben werden speciell unten behandelt.

Eine grosse Anzahl Versuche wurde angestellt, um zu beweisen, dass die zwei eingeführten Acetessigäthergruppen in der Para-Stellung sind — aber ohne Erfolg. Es ist dies aber sehr wahrscheinlich, weil in all' den vielen anderen Fällen, wo zwei Chloratome im Chloranil ersetzt worden sind, die Substitution in der Parastellung stattfindet (vergl. auch Stieglitz[1]),

[1]) Am. Chem. J. 13, 38.

von welchem zwei Malonsäureäthergruppen in Parastellung eingeführt worden sind).

p-Dichlorhydrochinondiacetessigäther,
$C_6Cl_2(OH)_2(C_6H_9O_3)_2$.

Obiges Chinon wird zum entsprechenden Hydrochinon reducirt in genau derselben Weise, wie der Trichlorchinonacetessigäther.

Das durch Wasser ausgeschiedene Produkt wurde durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, woraus man es in durchsichtigen, farblosen Rhomboëder vom Schmelzpunkt 154° erhält.

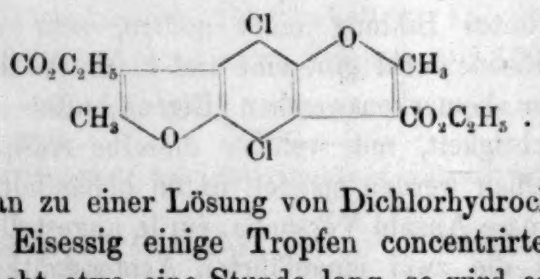
0,2114 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,3816 Grm. CO_2 und 0,0881 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}Cl_2O_8$:	Gefunden:
C	49,65	49,23 %
H	4,59	4,62 „

In ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, Alkalien und Lösungsmittel gleicht die Substanz dem Trichlorhydrochinonacetessigäther.

Sie verliert beim Behandeln mit Wasserentziehungsmitteln sowie bei directem Erhitzen mit der grössten Leichtigkeit zwei Mol. Wasser indem sie in ein Furfuranderivat übergeht.

p-Dichlorbenzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther,



Setzt man zu einer Lösung von Dichlorhydrochinondiacetessigester in Eisessig einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure und kocht etwa eine Stunde lang, so wird er quantitativ in ein Benzofurfuranderivat übergeführt, welches, da es in Alkalien unlöslich ist, leicht von der ursprünglichen Substanz getrennt werden kann. Nach Zusatz von Wasser und Behandlung des entstandenen Niederschlages mit verdünnter Natronlauge, wird derselbe aus Essigsäure (95procentig umkrystallisirt,

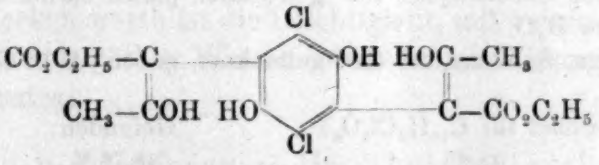
wodurch man lange, durchsichtige Nadeln vom Schmelzpunkt 175° erhält.

0,2006 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,3965 Grm. CO_2 und 0,0748 Grm. H_2O.

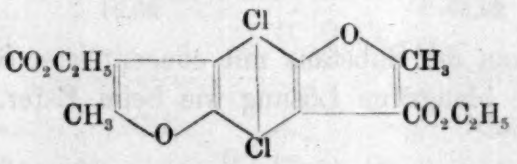
0,2647 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,1886 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{18}H_{16}Cl_2O_6$:	Gefunden:
C	54,13	53,95%
H	4,01	4,16 „
Cl	17,79	17,63 „

Das Furfuranderivat hat sich unzweifelhaft nach folgender Gleichung gebildet:



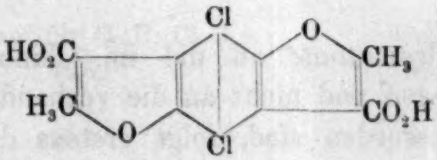
p-Dichlorhydrochinondiacetessigäther.



p-Dichlorbenz-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther.

Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gibt die Substanz eine tief blaugrüne Färbung. Sie ist schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Chloroform. Leitet man Chlor in eine Lösung des Körpers in Chloroform, so entsteht ein schwach gelbes, öliges Additionsprodukt, welches durch Zinkstaub und Eisessig wieder in die ursprüngliche Substanz zurückgeführt wird. Durch alkoholisches Kali wird der Ester in die entsprechende zweibasische Säure übergeführt.

p-Dichlorbenzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäure,



Die Verseifung des Esters gelingt leicht beim Erhitzen auf dem Wasserbade mit dem Doppelten der berechneten Menge alkoholischem Kali. Nach dem Abdampfen des Alkohols, Aufnahme mit Wasser und Ansäuren mit verdünnter Essigsäure scheidet sich die freie Säure als ein weisses Pulver ab, welches unter dem Mikroscop betrachtet, aus krystallinischen Nadeln besteht. Die Substanz sublimirt bei hoher Temperatur, ohne zu schmelzen, und da sie ganz unlöslich in Wasser und organischen Lösungsmitteln ist, wurde sie in kohlensaurem Kali gelöst, mit verdünnter Essigsäure ausgefällt und mit heissem Wasser ausgekocht.

0,2087 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,3732 Grm. CO_2 und 0,0482 Grm H_2O.

0,2461 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,2013 Grm. AgCl (nach Carius).

	Berechnet für $C_{14}H_8Cl_2O_6$:	Gefunden:
C	48,95	48,76 %
H	2,33	2,56 „
Cl	20,69	20,24 „

Beim Erwärmen der Substanz mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine blaugrüne Lösung wie beim Ester.

Die Additionsprodukte von p-Dichlorchinondiacetessigäther.

Wie oben erwähnt, bildet diese Substanz mit Leichtigkeit Additionsprodukte. Setzt man zu einer Chloroformlösung derselben 1 Mol. Brom, so findet schnell eine vollkommene Absorption von Brom statt, ohne die geringste Entwicklung von Bromwasserstoffsäure, und es scheidet sich eine farblose, geruchlose Substanz in schweren Blättchen aus, die bei 216° schmelzen. Die Analyse des Produktes, dargestellt zu verschiedenen Zeiten und mit Chloroform gewaschen, gab keine constanten Zahlen. Die Halogenbestimmungen gaben Resultate, die von 1% bis zu 5% zu hoch für ein Dibromid, $C_{18}H_{18}Cl_2O_8, Br_2$, waren, was auf die Gegenwart von Tetrabromid hindeutet.

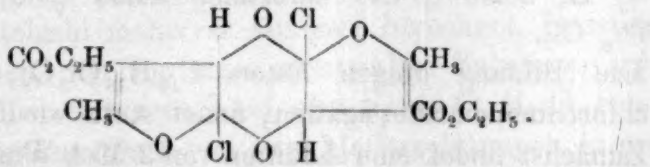
Dass die Bromatome an die im Chinon vorhandenen doppelten Bindungen und nicht an die vorhandenen Acetessigätherreste addirt worden sind, folgt erstens daraus, dass die

Substanz ohne Zersetzung flüchtig ist; zweitens wird der entsprechende Dichlorhydrochinondiacetessigäther nur sehr langsam von Brom angegriffen und dann unter Entwicklung von Bromwasserstoffsäure und Bildung öliger Derivate von stechendem Geruche zersetzt; drittens wird obiges Additionsprodukt, mit Zinkstaub und Essigsäure oder in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und verdünnter Schwefelsäure behandelt, hauptsächlich in p-Dichlorbenzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther übergeführt.

Das Bromprodukt wird also als ein Additionsprodukt gekennzeichnet; sein weiteres Studium, sowie auch das anderer Additionsprodukte, wird fortgesetzt.

Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher p-Dichlorchinondiacetessigäther Wasser addirt unter Bildung eines Furfuranderivates:

Chinon-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther-dihydrochlorid,



p-Dichlorchinondiacetessigäther wurde in 3 Thln. Essigsäure (95procentig) gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure (1:5) auf dem Wasserbade erwärmt, bis die orange gefärbte Lösung beinahe farblos wurde. Nach dem Verdünnen mit Wasser fällt eine schwach gelbliche Substanz in Oeltropfen aus, die aber sehr bald zu einer weissen, krystallinischen Masse erstarrt. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ und nach einmaligem Umkrystallisiren aus einem Gemische von Chloroform und Aether gab die Substanz folgendes Resultat bei der Analyse.

0,2010 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0,3641 Grm. CO_2 und 0,0746 Grm. H_2O.

0,2112 Grm. Substanz, im Vacuum getrocknet, gaben 0,1369 Grm. AgCl (nach Carius).

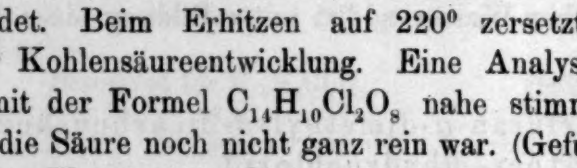
	Berechnet für $C_{18}H_{18}Cl_2O_8$:	Gefunden:
C	49,88	49,40 %
H	4,15	4,12 „
Cl	16,39	16,03 „

Die Substanz schmilzt bei 171° zu einer schwach gelben Flüssigkeit und sublimirt unzersetzt. Sie krystallisirt in sternförmig gruppirten Blättchen oder in kurzen Prismen und löst sich leicht in organischen Lösungsmitteln, ist aber unlöslich in Wasser oder Carbonaten. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gibt sie eine tief blaugrüne Färbung, welche für Furfuranderivate characteristisch ist.

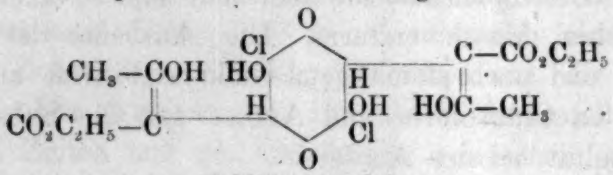
Beim Erhitzen mit dem Doppelten der berechneten Menge alkoholischem Kali wird sie verseift und in eine zweibasische Säure, $C_{14}H_{10}Cl_2O_8$, übergeführt. Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser in farblosen Nadeln, zur Reinigung aber löst man sie am besten in Soda und setzt dann verdünnte Schwefelsäure hinzu, worauf sie sich beim Stehen sehr langsam ausscheidet. Beim Erhitzen auf 220° zersetzt sich die Säure unter Kohlensäureentwicklung. Eine Analyse gab Resultate, die mit der Formel $C_{14}H_{10}Cl_2O_8$ nahe stimmen, aber zeigen, dass die Säure noch nicht ganz rein war. (Gefunden: 43,53% C, 2,96% H, 20,50% Cl; berechnet 44,56% C, 2,65% H, 18,95% Cl).

Die Bildung obigen Esters $C_{18}H_{18}Cl_2O_8$, isomer mit p-Dichlorchinondiacetessigäther, findet statt, wie folgt:

Zunächst findet eine Addition von 2 Mol. Wasser statt, wie es schon oft bei anderen Olefinderivaten beobachtet worden ist:

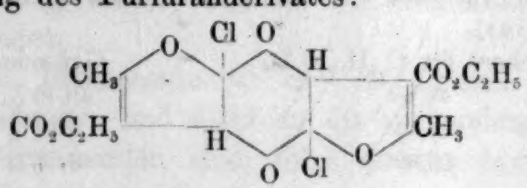


p-Dichlorchinondiacetessigäther.



Additionsprodukt.

Das Additionsdrodukt verliert darauf zwei Moleküle Wasser unter Bildung des Furfuranderivates:



Benzofurfuranderivate aus Chinon und Acetessigäther.

v. Pechmann[1]) beschreibt ein Condensationsprodukt, welches er mittelst alkoholischem Chlorzink aus Chinon und Acetessigäther erhalten hat. Er gibt demselben die Formel $C_{16}H_{16}O_6$ und nimmt folgende Entstehungsweise an:

$$C_6H_4O_2 + 2C_6H_{10}O_3 = C_{16}H_{16}O_6 + H_2O + C_2H_6O.$$

Aus dem Produkt $C_{16}H_{16}O_6$ hat er ferner beim Verseifen mit alkoholischem Kali eine zweibasische Säure $C_{14}H_{12}O_6$ erhalten.

Da v. Pechmann angibt, dass er nicht beabsichtigt, das Studium dieser Substanzen fortzusetzen, habe ich eine weitere Untersuchung derselben unternommen, namentlich weil das Verhalten der Verbindung $C_{16}H_{16}O_6$ viel Aehnlichkeit zeigt mit dem oben erhaltenen Benzofurfuranderivate aus Chloranil, und es deshalb wahrscheinlich schien, dass dasselbe eine ähnliche Constitution besitzen könnte.

Die Formeln von v. Pechmann für obige Produkte sind aus der Mittelzahl mehrerer Analysen berechnet. Es ist schwer z. B. zu sehen, wie von einer neutralen Substanz $C_{16}H_{16}O_6$ durch Verseifen eine zweibasische Säure $C_{14}H_{12}O_6$ entstehen kann, da die Gegenwart von zwei Methoxylgruppen in ersterer Substanz unwahrscheinlich ist. Das Studium der Produkte zeigte bald, dass die empirischen Formeln sowohl für das Condensationsprodukt, als für die zweibasische Säure unrichtig sind.

Die Reaction zwischen Chinon und Acetessigäther findet thatsächlich nach der folgenden Gleichung statt:

$$1)\ C_6H_4O_2 + 3C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{18}O_6 + 2H_2O + 2H;$$

die zwei Wasserstoffatome werden aufgebraucht, um 1 Mol. Chinon in Hydrochinon überzuführen:

$$2)\ C_6H_4O_2 + 2H = C_6H_4(OH)_2.$$

Das Condensationsprodukt besitzt also die Formel $C_{18}H_{18}O_6$ anstatt $C_{16}H_{16}O_6$. Beim Verseifen mit alkoholischem Kali werden 2 Mol. Alkohol abgespalten wie folgt:

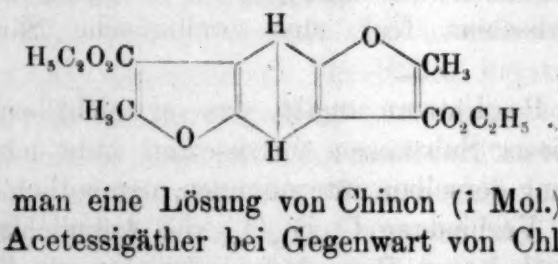
$$C_{18}H_{18}O_6 + 2H_2O = C_{14}H_{10}O_6 + 2C_2H_6O.$$

[1]) Ber. 21, 3005.

Die oben erwähnte Säure hat deshalb die Formel $C_{14}H_{10}O_6$ anstatt $C_{14}H_{12}O_6$, wofür auch v. Pechmann's Analyse besser stimmt.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_6$:	Für $C_{14}H_{12}O_6$:	v. Pechmann's Analyse:
C	61,25	60,80	60,80 %
H	3,65	4,40	3,80 „

Benzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäureäther,



Erhitzt man eine Lösung von Chinon (1 Mol.) in Alkohol mit 2 Mol. Acetessigäther bei Gegenwart von Chlorzink nach Vorschrift v. Pechmann's, so erhält man das Condensationsprodukt $C_{18}H_{18}O_6$, und betreffs der Eigenschaften u. s. w. kann ich die Angaben v. Pechmann's vollkommen bestätigen. Die alkoholischen Mutterlaugen enthalten aber Hydrochinon und eine neue Substanz $C_{12}H_{12}O_4$, weiter unten beschrieben, welche Produkte übersehen worden sind.

Die Analyse des Condensationsproduktes, aus Eisessig umkrystallisirt, gab Zahlen, die gut mit der Formel $C_{18}H_{18}O_6$ stimmen. Für die Verbrennung wurde es sorgfältig mit Bleichromat gemischt, und das Resultat zeigte, dass es etwa zwei Procent mehr Kohlenstoff enthält, als v. Pechmann fand. Die Benzofurfuranderivate verbrennen alle sehr schwer, so dass die meisten in dieser Abhandlung gegebenen Analysen mit Bleichromat ausgeführt worden sind.

0,1942 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,4625 Grm. CO_2 und 0,0983 Grm. H_2O.

0,2027 Grm. Substanz, bei 130° getrocknet, gaben 0,4840 Grm. CO_2 und 0,1033 Grm. H_2O.

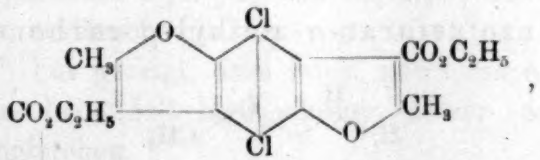
	Ber. für $C_{18}H_{18}O_6$:	Gefunden: I.	II.	Mittel von v. Pechmann's Analysen:	Ber. für $C_{16}H_{16}O_6$:
C	65,45	64,96	65,12	63,00	63,10
H	5,45	5,62	5,66	5,30	5,20

Der Bequemlichkeit wegen gebe ich hier nochmals die Eigenschaften der Substanz[1]). „Farblose Nadeln, vom Schmelz-

[1]) Vergl. a. a. O.

punkt 184°. Unlöslich in Alkalien und Wasser; löslich in Chloroform und siedendem Eisessig. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich dunkelblau beim Erwärmen. Brom reagirt unter Bildung krystallinischer Derivate. Phenylhydrazin, Benzoylchlorid und Jodwasserstoffsäure sind ohne Einwirkung auf die Substanz."

Der Beweis, dass die Verbindung $C_{18}H_{18}O_6$ die oben gegebene Constitution besitzt, ist der folgende: Chlor führt dieselbe in ein Disubstitutionsprodukt $C_{18}H_{16}Cl_2O_6$ über, welches identisch ist mit p-Dichlorbenzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-carbonsäureäther:



der oben beschrieben und aus Chloranil erhalten worden ist.

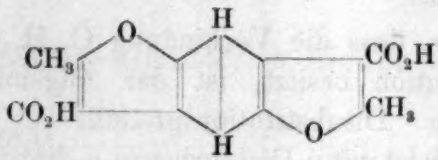
Die Substanz wurde in Eisessig gelöst, und Chlor mehrere Stunden im Sonnenlichte eingeleitet, bis eine Probe, mit Zinkstaub behandelt, auf Zusatz von Wasser einen krystallinischen Niederschlag gab, der bei etwa 155°—160° schmilzt, worauf Alles in derselben Weise behandelt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Eisessig (95procentig) wurde schliesslich das Rohprodukt in eine Substanz verwandelt, welche constant bei 175° schmolz, in langen, durchsichtigen Nadeln krystallisirte und sich als in jeder Beziehung identisch erwies mit obigem p-Dichlorbenzo-p-difurfuranderivat $C_{18}H_{16}Cl_2O_6$, was auch noch durch eine Halogenbestimmung bestätigt wurde.

0,2138 Grm. Substanz, bei 120° getrocknet, gaben 0,1499 Grm. AgCl (nach Carius).

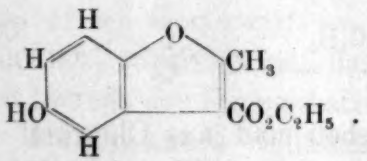
	Berechnet für $C_{18}H_{16}Cl_2O_6$:	Gefunden:
Cl	17,79	17,35 %

Der Substitution der zwei Wasserstoffatome in $C_{18}H_{18}O_6$ durch Chlor geht unzweifelhaft die Bildung eines Additionsproduktes voraus, wie auch $C_{18}H_{16}Cl_2O_6$ mit Chlor ein öliges Additionsprodukt liefert (siehe oben), aber das Chlor in diesen Verbindungen wird sehr leicht wieder durch Zinkstaub und Eisessig herausgenommen.

Diese Resultate sind genügend, um die Constitution des Condensationsproduktes endgültig zu beweisen. Die Constitution der zweibasischen Säure $C_{14}H_{10}O_6$, welche daraus mittelst alkoholischem Kali erhalten wurde, folgt selbstverständlich: Sie ist eine Benzo-p-difurfuran-α-dimethyl-β-dicarbonsäure,



p-Oxybenzofurfuran-α-methyl-β-carbonsäureäther,



Die obigen alkoholischen Chlorzinkmutterlaugen, von welchen das Produkt $C_{18}H_{18}O_6$ abfiltrirt wurde, enthalten immer Hydrochinon und ein Furfuranderivat $C_{12}H_{12}O_4$, nebst Acetessigäther. Hydrochinon wurde, nach Abdampfen des Alkohols, durch Aufnahme mit Wasser und Extrahiren der wässrigen Lösung mit Aether isolirt.

Das Condensationsprodukt $C_{12}H_{12}O_4$ wurde durch freiwilliges Verdunstenlassen der Mutterlaugen erhalten, wobei es in glänzenden Blättchen ausscheidet. Es entsteht aus Chinon und Acetessigäther nach der folgenden Gleichung:

$$C_6H_4O_2 + C_6H_{10}O_3 = C_{12}H_{12}O_4 + H_2O.$$

Die beste Ausbeute (etwa 50% des angewendeten Chinons) erhält man deshalb durch Behandeln von 1 Mol. Chinon mit 1 Mol. Acetessigäther bei Gegenwart von alkoholischem Chlorzink. Nach dem Abfiltriren des unlöslichen Produktes $C_{18}H_{18}O_6$, welches sich immer bildet, lässt man das Filtrat freiwillig verdunsten und bringt die sich ausscheidenden Blättchen auf Thonteller. Nach 2maligem Umkrystallisiren aus Ligroin (Siedepunkt 70°—80°) wurde die Substanz in farblosen Blättchen oder flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 137° erhalten.

0,1889 Grm. Substanz, bei 110° getrocknet, gaben 0,4510 Grm. CO_2 und 0,0997 Grm. H_2O.

	Berechnet für $C_{12}H_{12}O_4$:	Gefunden:
C	65,45	65,12%
H	5,45	5,86 „

Das Benzofurfuranderivat ist unlöslich in Wasser, aber da es eine Phenolgruppe besitzt, löslich in Alkalien. Es ist leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petroläther. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine purpurrothe Färbung.

Die Frage drängt sich nun auf, wie man die Bildung der Condensationsprodukte $C_{18}H_{18}O_6$ und $C_{12}H_{12}O_4$ aus Chinon und Acetessigäther erklären soll.

Sarauw[1]) hat gezeigt, dass wenn man Chinon mit Bromwasserstoffsäure behandelt Hydrochinon, Mono- und Dibromhydrochinon entstehen.

Seitdem Nef[2]) in einwurffreier Weise die Gegenwart von zwei doppelt gebundenen Kohlenwasserstoffatompaaren im Chinon $\begin{matrix}CH-CO-CH\\ \|\quad\quad\|\\ CH-CO-CH\end{matrix}$ bewiesen hat, ist sehr wahrscheinlich, dass die Bromwasserstoffsäure zunächst mit Chinon Additionsprodukte[3]) bildet I. $\begin{matrix}CH-CO-CH_2\\ \|\quad\quad\ |\\ CH-CO-CHBr\end{matrix}$ und II. $\begin{matrix}CH_2-CO-CHBr\\ |\quad\quad\ |\\ CHBr-CO-CH_2\end{matrix}$ und dass dann diese Produkte in Monobromhydrochinon resp. Dibromhydrochinon übergeführt werden, indem zwei der Wasserstoffatome in II durch 1 Mol. Chinon aufgenommen werden unter Bildung von Hydrochinon.

Es wird immer mehr und mehr klar, dass alle die eigenthümlichen Reactionen und Eigenschaften des Benzochinons, welche man bisher nicht recht verstanden hat, auf der Gegenwart der doppelten Bindungen und der Leichtigkeit, mit welcher eine Addition stattfindet, beruhen.

Eine weitere Bestätigung der Activität der im Chinon vorhandenen doppelten Bindungen wurde oben geliefert durch

---

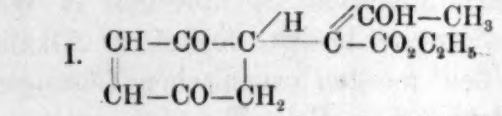
[1]) Ann. Chem. **209**, 99.

[2]) Dies. Journ. [2] **42**, 161; Amer. Chem. J. **13**, 422.

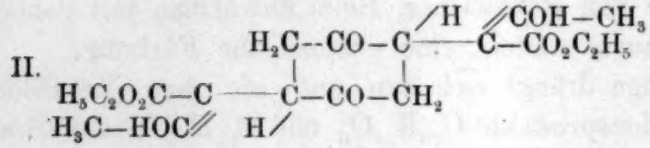
[3]) Amer. Chem. J. **13**, 426.

die Addition von Brom und von Wasser zu p-Dichlorchinon-diacetessigäther.

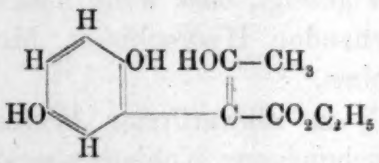
Es ist deshalb sehr wahrscheinlich, dass Acetessigäther auf Chinon einwirkt, genau wie Bromwasserstoffsäure, unter Bildung der Additionsprodukte:

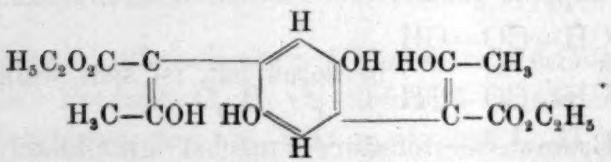


und



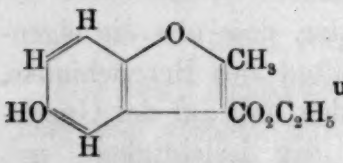
und dass diese dann in die Hydrochinone übergehen:



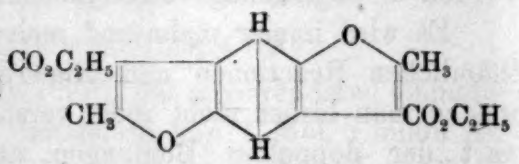


(Zwei der Wasserstoffatome im Additionsprodukte II werden durch 1 Mol. Chinon aufgenommen, indem sich Hydrochinon bildet.)

Die entstandenen Hydrochine verliren dann, genau wie die entsprechenden Hydrochinone aus Chloranil, unter dem Einflusse des Chlorzinks, Wasser unter Bildung der Benzofurfuranderivate:



und



Obige Erklärung wird um so wahrscheinlicher, weil die Addition von Acetessigäther, in Form des Natriumsalzes, zu ungesättigten Olefinderivaten schon in vielen Fällen durch Michael[1]), Auwers[2]) und Andere ausgeführt worden ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **35**, 349, 449. Michael und Freer, das. **43**, 390.
[2]) Ber. **24**, 307.

Die vorstehende Untersuchung wurde unter der Leitung des Herrn Prof. J. U. Nef ausgeführt. Ich wünsche, ihm hier meinen besten Dank auszusprechen.

Worcester, Mass., 21. September 1891.

Synthese sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate

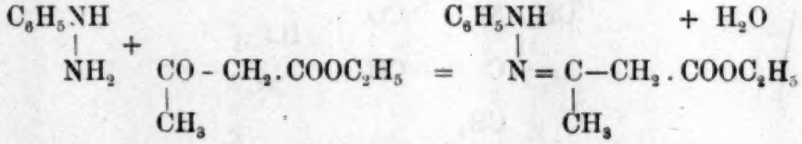
(1. Mittheilung);

von

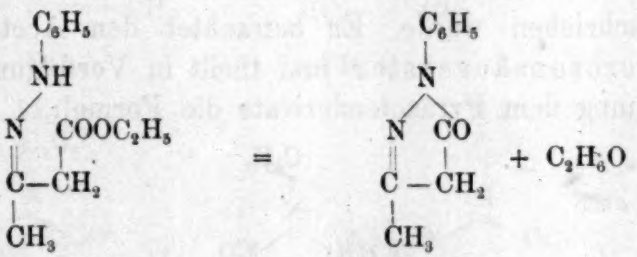
L. Lederer.

Vor längerer Zeit hat Knorr[1]) durch Condensation von Acetessigester mit Phenylhydrazin eine Substanz erhalten, deren Methylverbindung, das Antipyrin, durch seine ausgedehnte therapeutische Verwendung zu grosser technischer Bedeutung gelangt ist.

Knorr nimmt, den Acetessigester als Ketonderivat auffassend, an, dass als Zwischenprodukt Phenylhydrazinacetessigester:



und aus diesem unter Alkoholabspaltung Phenylmethylpyrazolon:

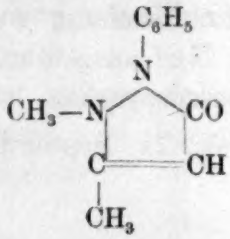


entsteht.

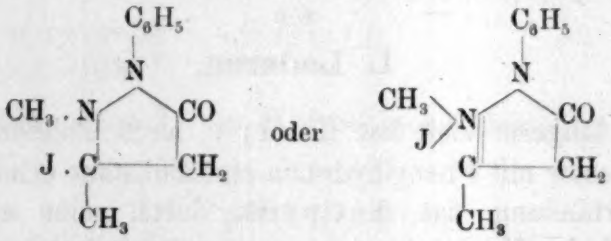
Durch Erhitzen des Phenylmethylpyrazolons mit Jodmethyl im Rohr bildet sich jodwasserstoffsaures Antipyrin. Nach seinem Entdecker kommt dem Antipyrin folgende Constitution zu:

---

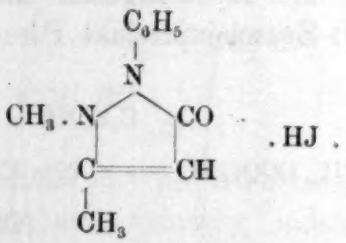
[1]) Ber. **16**, 2597; **17**, 547, 2032, R. 149; Ann. Chem. **238**, 146.



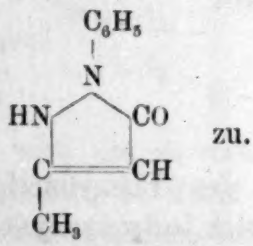
Den Vorgang bei der Methylirung des Phenylmethylpyrazolons interpretirt Knorr derart, dass er zunächst eine Anlagerung von CH_3J an das Pyrazolonmolekül annimmt:



und dass sich dieses Zwischenprodukt „spontan“ in jodwasserstoffsaures Antipyrin umlagere:



Nach der Ansicht von Nef[1]) kommt dem Phenylmethylpyrazolon eine andere Constitution zu, als ihm von Knorr zugeschrieben wurde. Er betrachtet den Acetessigester als Oxycrotonsäureester und theilt in Verfolgung dieser Anschauung dem Pyrazolonderivate die Formel:



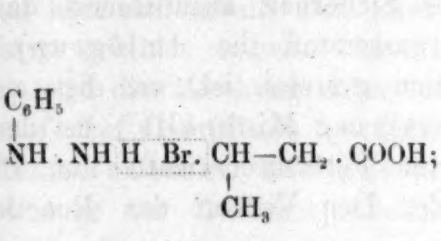
Die Entstehung des Antipyrins wird durch diese Annahme auf einfache Weise erklärt.

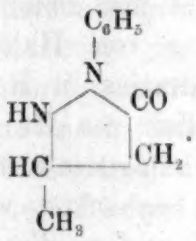
[1]) Ann. Chem. 258, 267; Ann. Chem. 266, 70, 74.

Theoretische Erwägungen regten den Gedanken an, zwecks Darstellung sauerstoffhaltiger Pyrazolderivate die Einwirkung von β-halogensubstituirten Fettsäuren

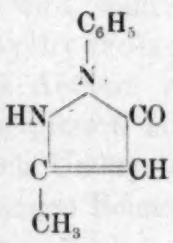
$$R.CHX.CH_2.COOH$$

auf Phenylhydrazin zu studiren. Darnach war die Möglichkeit gegeben, durch Einwirkung von β-Halogenbuttersäure auf Phenylhydrazin eine Verbindung zu erhalten, welche sich in ihrer chemischen Zusammensetzung von dem Knorr'schen Pyrazolon nur durch ein Mehr von 2 H-Atomen unterscheiden würde. Gelang es, zwei H-Atome zu eliminiren, so war die Bildung eines Phenylmethylpyrazolons zu erwarten, das durch Methylirung in Antipyrin übergeführt werden konnte. Bei dieser Voraussetzung war die Entstehung von symmetrischer Phenylhydrazinbuttersäure angenommen.



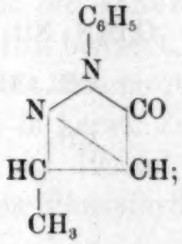


I.

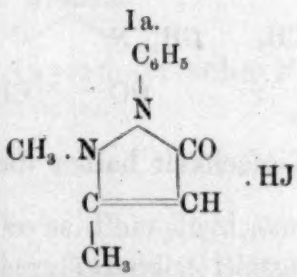


oder

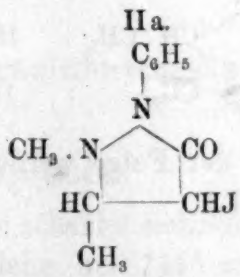
II.



Ia.



IIa.

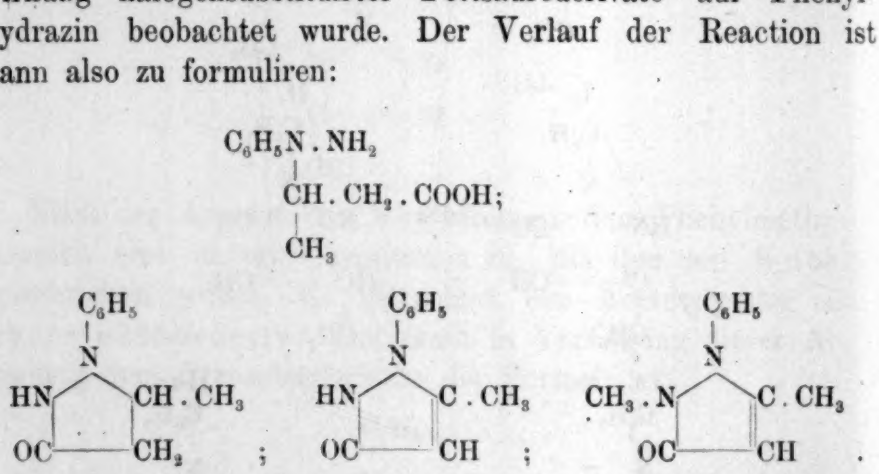


Die Oxydation des hydrirten Phenylmethylpyrazolons, konnte entweder nach Formel I oder nach Formel II verlaufen. Es ergab sich jedoch durch die Untersuchung für Ausdruck I die grössere Wahrscheinlichkeit. Die Methylirung

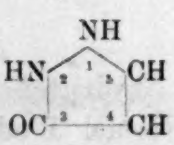
findet durch I ungezwungene Deutung, während II nöthigt, molekulare Umlagerung im Knorr'schen Sinne anzunehmen.

Das Experiment hat diese Voraussetzung nur bis zu einem gewissen Grade bestätigt. Bei der Wechselwirkung zwischen β-Halogenbuttersäure und Phenylhydrazin entsteht in der That ein hydrirtes Phenylmethylpyrazolon. Dasselbe kann durch Oxydation zweier H-Atome beraubt werden und liefert nach darauffolgender Methylirung eine Verbindung, welche in allen ihren Eigenschaften mit dem Antipyrin die grösste Uebereinstimmung zeigt, aber nicht identisch mit demselben ist. Die Aehnlichkeit des neuen Antipyrins mit dem von Knorr beschriebenen ist so gross, dass anfangs seine Identität nicht in Zweifel gezogen wurde.

Es ist mit ziemlicher Sicherheit anzunehmen, dass bei Abspaltung von Halogenwasserstoff die Imidgruppe des Phenylhydrazins in Reaction getreten ist, wie dies auch in neuester Zeit von Reissert[1]) und Michaelis[2]) bei der Einwirkung halogensubstituirter Fettsäurederivate auf Phenylhydrazin beobachtet wurde. Der Verlauf der Reaction ist dann also zu formuliren:



In der Folge werde ich der Einfachkeit halber die Pyrazolone 1.3



[1]) Ber. 24, 1519. [2]) Ber. 24, 1800.

als Isopyrazolone bezeichnen. Ein Repräsentant derselben wurde ebenfalls von Knorr[1]) dargestellt und zwar durch Destillation von Cinnamylphenylhydrazin. Ich habe die gleiche Verbindung aus dem Condensationsprodukte von Phenyl-β-Brompropionsäure und Phenylhydrazin durch Oxydation erhalten.

I. Einwirkung von β-Halogenbuttersäure auf Phenylhydrazin[2]).

β-Brombuttersaures Kalium wird, in der $2^1/_2$fachen Menge Wasser gelöst, mit essigsaurem Natrium und der berechneten Menge Phenylhydrazin im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Nach 24stündigem Stehen beginnt die klare Reactionsflüssigkeit sich zu trüben. Die Einwirkung hört auf, sobald sich zwei scharf abgegrenzte, klare Schichten gebildet haben. Um die Reaction zu Ende zu führen, wird die Mischung unter häufigem Umschütteln einige Zeit auf dem Dampfbade erwärmt und nach dem Erkalten mit Aether extrahirt. Die wässerige Lösung enthält die Hauptmenge des Zwischenproduktes, der Phenylhydrazinbuttersäure, welche am zweckmässigsten mit Chloroform aufgenommen wird, während sich in der ätherischen Lösung Phenylmethylhydroisopyrazolon befindet. Nach dem Abdestilliren des Aethers resultirt ein braunrothes, dickes Oel, das beim Uebergiessen mit Benzol in kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus Benzol kann es leicht von einer geringen Beimengung von Phenylhydrazinbuttersäure befreit werden.

Asymmetrische Phenylhydrazinbuttersäure.

$$C_6H_5N(-NH_2)-CH(-CH_3)-CH_2-COOH.$$

Die as. Phenylhydrazinbuttersäure scheidet sich aus Alkohol in silberglänzenden Blättern ab, welche bei 111° schmelzen.

---

[1]) Ber. **20**, 1107.

[2]) Vorstehendes Verfahren wurde von der Firma C. F. Boehringer und Söhne als Zusatz zu D. R. P. Nr. 53834 vom 24. October 1889 (Ber. **24**, 234 R.) angemeldet.

Sie ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol und Chloroform, schwer in kaltem Wasser und in Aether. Silbernitratlösung, sowie Fehling'sche Lösung werden in der Kälte schon nach wenigen Sekunden reducirt. Gegen Alkalien ist sie beständig, weniger gegen Säuren. Durch Wasserabspaltung geht sie in Phenylmethylhydroisopyrazolon über.

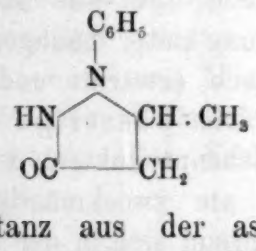
Analyse:

0,1701 Grm. gaben bei der Verbrennung 0,3846 Grm. CO_2 und 0,1143 Grm. H_2O.

0,1694 Grm. lieferten 21,1 Ccm. N bei 13° und 752 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	61,85	61,67 %
H	7,22	7,47 „
N	14,43	14,56 „

Phenylmethylhydroisopyrazolon,



Um diese Substanz aus der asymmetrischen Phenylhydrazinbuttersäure zu erhalten, werden 0,5 Grm. Phenylhydrazinbuttersäure mit 2 Grm. concentrirter Schwefelsäure $^3/_4$ Stunden lang auf 100° erwärmt. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Ammoniak neutralisirt, und der wässerigen Lösung das Pyrazolon mit Chloroform entzogen.

Das Phenylmethylhydroisopyrazolon zeigt ein merkwürdiges physikalisches Verhalten. Es kann beim Krystallisiren aus seiner Lösung in Benzol in einer stabilen und einer labilen Modification erhalten werden. Erstere bildet durchsichtige, schwach roth gefärbte, abgestumpfte Säulen, letztere farblose Tafeln, welche, sobald sie der Benzollösung entnommen werden, augenblicklich erblinden. Beide Modificationen bilden sich neben einander. Die labile Form kann nicht willkürlich erhalten werden, wohl aber leicht in die stabile übergeführt werden.

Das Phenylmethylhydroisopyrazolon löst sich leicht in Chloroform, heissem Alkohol und heissem Benzol, schwerer

in heissem Wasser. Seine Lösungen färben sich an der Luft rosenroth. Es bildet derbe, farblose Krystalle (aus Alkohol) und schmilzt bei 127°. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht aufgenommen und daraus durch CO_2 wieder gefällt. Silbernitratlösung wird unter Bildung eines blauen Farbstoffes, der zum Pyrazolblau in naher Beziehung stehen dürfte, reducirt. Natriumnitritlösung erzeugt in der verdünnten schwach essigsauren wässerigen Lösung eine characteristische carmoisinrothe Färbung. Durch gelinde Oxydation verliert es zwei H-Atome.

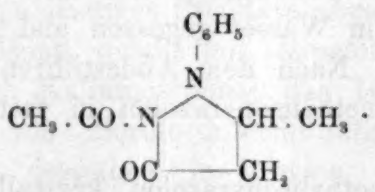
0,1761 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4389 Grm. CO_2 und 0,113 Grm. H_2O.

0,17 Grm. lieferten 22,6 Ccm. N bei 12° und 766 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,19	67,97 %
H	6,82	7,13 „
N	15,91	15,91 „

Bei der Methylirung des Phenylmethylhydroisopyrazolons wird ein Produkt erhalten, das bei 160° schmilzt und ungemein leicht löslich in Wasser ist. Dasselbe besitzt einen dem Antipyrin ähnlichen Geschmack. Ich werde über dasselbe später berichten.

Acetyl-Phenylmethylhydroisopyrazolon,



Zur Darstellung dieser Verbindung wird Phenylmethylhydroisopyrazolon mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid mehrere Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Das überschüssige Anhydrid wird mit Wasser zersetzt und die Lösung auf dem Dampfbade erwärmt, bis der grösste Theil der Essigsäure entfernt ist. Der ölige Rückstand wird in Aether aufgenommen und nacheinander mit Sodalösung und Wasser gewaschen. Beim Verdunsten des Aethers scheidet sich die Acetylverbindung in farblosen, rautenförmigen Krystallen ab. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 79°. Beim Erwärmen mit ver-

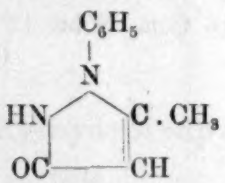
dünnten Säuren und Alkalien wird die Acetylgruppe leicht abgespalten. Gegen Oxydationsmittel ist sie in neutraler Lösung beständig, in alkalischer oder saurer Lösung wird sie in Phenylmethylisopyrazolon übergeführt. Sie löst sich leicht in Aether, Chloroform und Benzol, schwer in Wasser.

Analyse:

0,1774 Grm. Substanz lieferten 20,4 Ccm. N bei 21° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	12,80	13,02 %

Phenylmethylisopyrazolon,



Die Oxydation des Hydropyrazolons wird am Vortheilhaftesten durch verdünnte wässerige Eisenchloridlösung bewirkt:

Die erwärmte alkoholische Lösung des Phenylmethylhydroisopyrazolons wird mit der berechneten Menge Eisenchloridlösung versetzt. Es tritt Farbstoffbildung ein, deren Verschwinden die Beendigung der Reaction anzeigt. Die Lösung wird nun in Wasser gegossen und sofort mit Chloroform ausgezogen. Nach dem Abdestilliren des Chloroforms bleibt das Phenylmethylisopyrazolon in fast reinem Zustande zurück.

Das Phenylmethylisopyrazolon krystallisirt in farblosen Nadeln und schmilzt bei 167°. Es existirt jedoch auch in einer labilen Form, welche bei 157° schmilzt und nach kürzerer oder längerer Zeit wieder in die bei 167° schmelzende Modification übergeht; bei Berührung mit einem Krystalle der stabilen Form erleidet sie ebenfalls Umwandlung. In verdünnten Alkalien löst es sich leicht auf und wird durch CO_2 wieder abgeschieden. Leicht löslich in Benzol, Chloroform und Alkohol, wird es von Wasser nur schwer aufgenommen. Beim Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr entsteht jodwasserstoffsaures Isoantipyrin. Diese Base entsteht auch neben einem

öligen in Wasser unlöslichen Methylderivat beim Erhitzen des Phenylmethylisopyrazolons mit Jodmethyl und Natriummethylat in Holzgeist am Rückflusskühler.

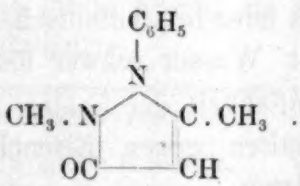
Analysen:

0,1793 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,453 Grm CO_2 und 0,0982 Grm. H_2O.

0,1762 Grm. lieferten 24,3 Ccm. N bei 24° und 754 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,96	68,90 %
H	5,75	6,08 „
N	16,09	16,16 „

Phenyldimethylisopyrazolon, Isoantipyrin,



Phenylmethylisopyrazolon wird in methylalkoholischer Lösung mit einem geringen Ueberschusse von Jodmethyl im Rohr mehrere Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt wird zur Entfernung des Holzgeistes auf dem Dampfbade erwärmt, und der Rückstand mit Wasser aufgenommen, wobei eine geringe Menge harziger Produkte abgeschieden wird. Aus der wässerigen Lösung, welche mit schwefeliger Säure entfärbt wurde, wird durch Kaliumcarbonat das Isoantipyrin als Oel abgeschieden, das von Chloroform leicht aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben in grossen gelblich gefärbten Krystallen erhalten wird.

Das Isoantipyrin ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, leicht in Chloroform, heissem Benzol und heissem Toluol, schwer in Aether. Aus letzterem Lösungsmittel kann es in hübschen Tafeln erhalten werden. Es schmilzt bei 113°.

Analyse:

0,172 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,4415 Grm. CO_2 und 0,0996 Grm. H_2O.

	Berechnet:	Gefunden:
C	70,21	70,00 %
H	6,38	6,43 „

Das Isoantipyrin ist eine starke Base. Von seinen Salzen sind folgende bemerkenswerth:

Das Platindoppelsalz bildet dunkelgelbe Krystalle, welche in Wasser leichter löslich sind als die entsprechende Antipyrinverbindung. Es schmilzt bei 192°.

Das Pikrat scheidet sich beim Zusammenbringen der wässerigen Lösungen von Isoantipyrin und Pikrinsäure in hellgelben Nadeln ab, die bei 168° unscharf schmelzen.

Das ferrocyanwasserstoffsaure Salz wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn man die schwach saure Lösung des Isoantipyrins mit Ferrocyankaliumlösung versetzt.

Das Salicylat, erhalten durch Erwärmen der beiden Componenten für sich oder in alkoholischer Lösung, krystallisirt nur schwer und ist in Wasser schwer löslich.

Die grosse Aehnlichkeit der beiden Antipyrine zeigt sich auch in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid, Natriumnitrit, Salpetersäure und Brom.

Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung des Isoantipyrins eine dunkelrothe Färbung hervor.

Durch Natriumnitrit wird die verdünnte schwach saure Lösung des Isoantipyrins smaragdgrün gefärbt. Ist die Lösung sehr verdünnt, so hält sich diese Färbung mehrere Stunden unverändert. In weniger stark verdünnten Lösungen tritt bald Trübung ein durch Abscheidung gelbgrün gefärbter Oeltröpfchen. Bei genügender Vorsicht (u. A. sehr starke Abkühlung) gelingt es, die Nitrosoverbindung als moosgrüne, bei 155° verpuffende Nadeln zu isoliren.

Gegen Salpetersäure ist das Isoantipyrin weniger beständig als Antipyrin. Um die Nitroverbindung zu erhalten, wird Isoantipyrin in ausgekochter kalter Salpetersäure gelöst. Die salpetersaure Lösung wird vorsichtig erwärmt, bis sie sich schwach roth zu färben beginnt. In diesem Augenblicke wird die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich Nitroisoantipyrin krystallinisch abscheidet. Sein Schmelzpunkt liegt bei 210°.

Brom wird von der Lösung des Isoantipyrins in Eisessig unter Entfärbung aufgenommen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromid in Krystallen ab.

Mit Benzaldechyd konnte aus Isoantipyrin kein krystallisirendes Produkt erhalten werden.

Durch nachstehende vergleichende Zusammenstellung der wichtigsten Eigenschaften der beiden Antipyrine und ihres Verhaltens gegen verschiedene Reagentien kommt ihre Aehnlichkeit, resp. ihre fast vollkommene Uebereinstimmung zum Ausdrucke.

In folgenden Eigenschaften stimmen Isoantipyrin und Antipyrin überein:

Beide bilden farblose Krystalle. Schmelzpunkt bei 113°. Leicht löslich in Wasser, Alkohol, Chloroform, heissem Bezol und heissem Tuluol, schwer in Aether. Aus wässeriger Lösung werden beide durch Natronlauge als Oel abgeschieden, das vom Aether leicht aufgenommen wird. Wirken stark antipyretisch. Besitzen eine labile Form, die aus dem überkühlten Schmelzfluss[1]) auskrystallisirt.

	Isoantipyrin.	Antipyrin.
Platindoppelsalz	Dunkelgelbe Krystalle. Schmelzpunkt 192°.	Gelbrothe Krystalle. Schmelzpunkt 192° (nach dem Trocknen im Exsiccator).
Ferrocyanat:	Fällt aus schwach saurer Lösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus.	Fällt aus schwachsaurer Lösung als weisser krystallinischer Niederschlag aus.
Salicylat:	Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. Aether. Wird nur schwierig zum Krystallisiren gebracht.	Schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol u. Aether. Kann leicht krystallisirt erhalten werden.
Pikrat:	In Wasser schwer lösliche, hellgelbe Nadeln, die bei 168° (unscharf) schmelzen.	In Wasser schwer lösliche, hellgelbe Nadeln, die bei 187° (unscharf) schmelzen.
Eisenchlorid:	Dunkelrothe Färbung.	Dunkelrothe Färbung.
Natriumnitrit:	Smaragdgrüne Farbenreaction in verdünnten Lösungen. Nitrosoverbindung nur bei Beobachtung grosser Vorsicht in moosgrünen Krystallnadeln zu erhalten. Verpufft bei 155°. Zeigt die Liebermann'sche Reaction.	Blaugrüne Farbenreaction in verdünnten Lösungen. Nitrosoverbindung scheidet sich in hellgrünen Krystallen ab. Verpufft bei 195°. Zeigt die Liebermann'sche Reaction.
Brom:	Brom wird von der Eisessiglösung unter Entfärbung aufgenommen. Nach längerem Stehen scheidet sich das Bromid in Krystallen ab.	Brom wird von der Eisessiglösung unter Entfärbung aufgenommen. Nach einigem Stehen scheidet sich das Bromid in Krystallen ab.

[1]) Vergl. Lehmann, Krystallanalyse.

Bei Ausführung obiger Versuche erfreute ich mich der eifrigen Unterstützung der Herren Dr. Reichold und Dr. Schulz, denen ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche.

Waldhof-Mannheim, im December 1891.

Ueber die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden durch Zersetzung derselben in einem Sauerstoffstrome bei Glühtemperatur und Auffangen der gebildeten Oxydationsprodukte in einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd.

Analyse von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment;

von

P. Jannasch und **V. Wąsowicz.**

Vor einiger Zeit hat der eine von uns durch Glühen in einem Sauerstoffstrome mehrere unorganische Sulfide (Pyrit, Zinkblende, Antimonit und Kupferkies) für die Zwecke der quantitativen Analyse aufgeschlossen und am Schlusse der betreffenden Arbeit bereits erfolgreicher Vorversuche mit Wasserstoffsuperoxyd an Stelle des damals als Oxydations- und als Absorptionsflüssigkeit benutzten Bromwassers Erwähnung gethan[1]). Durch die Ausführung der nachstehenden Analysen von Molybdänglanz, Realgar und Auripigment unter Anwendung dieses ersteren, von Tag zu Tag wichtiger werdenden, ungemein energisch wirkenden Oxydationsmittels als Vorlegeflüssigkeit gelang es, das Glühverfahren ganz wesentlich zu vereinfachen und zu verbessern.

Bei dem Auffangen der Verbrennungsprodukte in Bromwasser greift besonders der Umstand störend ein, dass das

[1]) Dies. Journal [2] **41**, 574. — Gleichzeitig mit mir hat Lunge ausgedehnte Untersuchungen über die Verwendung des Wasserstoffsuperoxyds als Oxydationsmittel bei quantitativen Bestimmungen unternommen und seine Ergebnisse bereits in der Zeitschrift für angew. Chem. **1890**, S. 562 publicirt.

überschüssige Brom und die bei der Reaction gebildete Bromwasserstoffsäure verdampft werden müssen, ehe man die Schwefelsäureausfällung vornehmen darf, weil dieselben auf das Baryumsulfat etwas lösend einwirken. Den hiermit verbundenen Zeitaufwand umgeht man bei der Anwendung von Wasserstoffsuperoxyd.

Man hat nach unserem jetzigen Verfahren in der direct fällbaren Schwefelsäurelösung weder die Gegenwart eines schädlichen Metalles, noch diejenige von nachtheilig wirkenden Säuren[1]) oder freier Halogene zu berücksichtigen. Durch das Wasserstoffsuperoxyd wird die bei dem Oxydationsprocess gleichzeitig auftretende schweflige Säure quantitativ in Schwefelsäure übergeführt, desgleichen die bei der Analyse des Arsenkieses entstehende arsenige Säure quantitativ zu Arsensäure oxydirt.

Auf Grund der von uns gewonnenen Resultate glauben wir aussprechen zu dürfen, dass unsere Methode der Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden gleichzeitig die Vorzüge der Genauigkeit und der Schnelligkeit in der Ausführung vor vielen anderen besitzt. Für die Zwecke der technischen Analyse wird in den meisten Fällen die maasanalytische Bestimmung der Schwefelsäure (durch $^1/_{10}$ Normal-Alkali[1]), oder $^1/_{10}$ Normal-Baryumchlorid) ausreichend sein.

I. Analyse von Molybdänglanz.

Das vorliegende grossblättrige Material stammte aus Altenberg in Sachsen. Die qualitative Analyse zeigte die Anwesenheit von Molybdän, Eisen und Gangart an.

Das zu einem unfühlbaren Pulver zerriebene Mineral wurde in einem Platinschiffchen im Sauerstoffstrome geglüht. Als Vorlagen benutzten wir die bereits früher erprobten

---

[1]) Unangenehm bleibt nur der verhältnissmässig hohe Gehalt des käuflichen Wasserstoffsuperoxyd an Natronsalpeter, der sich bei der Herstellung haltbarer Präparate bislang noch nicht vermeiden lässt.

[2]) Zuerst von Lunge vorgeschlagen a. a. O. S. 574.

Glascylinder[1]). Die Vorlagen enthielten eine 3%ige schwefelsäurefreie Wasserstoffsuperoxydlösung. Aus ökonomischen Gründen benutzten wir aber als drittes Vorlagegefäss, statt eines Erlenmeyerschen Kolbens, einen einfachen Glascylinder von der Höhe und Weite der beiden anderen Cylinder. Im Ganzen verbrauchten wir zu einer Analyse 150 Ccm. Wasserstoffsuperoxyd. Die Verbrennung erforderte ungefähr $1^1/_2$ Stunde an Zeit. Eine zu hohe Temperatur ist zu vermeiden, da sonst etwas Molybdänsäure sublimirt. Um dies völlig zu verhüten, haben wir die Flammen unter dem Schiffchen anfangs nur sehr klein genommen und die Temperatur erst allmählich gesteigert. Die Kacheln des Verbrennungsofens darf man nicht zusammen schieben, da sonst sehr leicht Verflüchtigung von Molybdänsäure eintritt. Während der Zersetzung des Molybdänglanzes entweichen weisse Dämpfe in die Vorlage, und am anderen Ende des Verbrennungsrohres sammeln sich ölige Tropfen von Schwefelsäure an. Das Schiffchen wird, sobald der Verbrennungsprocess beendet, mittelst eines langen Häkchendrahtes aus der noch heissen Röhre entfernt. Bei richtiger Behandlung zeigt das Pulver im Schiffchen eine weisslich graue Farbe ohne jeden Stich in's Grünliche. Schwarzrothe, also unzersetzte Theile dürfen nicht vorhanden sein. Das Schiffchen wurde nach dem Erkalten gewogen, mit Ammoniak übergossen und eine Stunde auf dem Wasserbade in einer wohlbedeckten Porcellanschale erwärmt. Der grösste Theil löste sich unter Zurücklassung eines röthlichen Pulvers. Dasselbe wurde abfiltrirt, zuerst mit Ammoniak und später mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wurde zur Entfernung von Ammoniak im Wasserbade erwärmt und zuletzt im Becherglase mit einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Das gefällte molybdän-

[1]) Um einen Beweis für die absolute Sicherheit der von uns angewandten Absorptionsvorrichtungen zu erhalten, dampften wir mehrere Male probeweise den Inhalt der letzten dritten Vorlage auf ein kleineres Volumen besonders ein und versetzten alsdann mit Baryumchlorid, erhielten aber niemals wirkliche Niederschläge, sondern nur opalisierende Trübungen. Bei nur einigermassen aufmerksam geleiteten Gasströmen ist also die Anwendung von drei Absorptionscylindern mit Eintauchröhren vollkommen genügend und genau.

saure Quecksilberoxydul setzte sich gut ab, besass eine gelbe Farbe und eine käsige, sehr voluminöse Beschaffenheit. In einem Falle, in welchem das Ammoniak nicht erst abgedampft, sondern direct mit Salpetersäure neutralisirt worden war, zeigte der Niederschlag zwar auch diese Beschaffenheit, verlor dieselbe jedoch nach längerem Stehen. Das Pulver wurde sehr dicht und fühlte sich beim Berühren mit einem Glasstabe sandartig an; die Farbe hatte sich nicht verändert. — Nach 24 Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt und mit einer sehr schwachen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul ausgewaschen. Das bei einer Temperatur von 110° gut getrocknete molybdänsaure Quecksilberoxydul wurde möglichst vollständig vom Filter entfernt, und letzteres in den Trichter wieder behutsam hineingesetzt und mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen. Dieses Filtrat wurde in einem gewogenen Rose'schen Tiegel auf dem Wasserbade verdampft, die bei Seite gestellte Hauptmenge des Niederschlages hinzugefügt und Alles im Wasserstoffstrome nach der Angabe von Otto von der Pfordten (Z. anal. Chem. 23, 413) zu metallischem Molybdän reducirt. Wir beobachteten stets die Vorsicht, zuerst eine halbe Stunde lang über einer gewöhnlichen Gasflamme die Reduction vorzunehmen und erst dann das Gebläse anzuwenden, um jeden Verlust von Molybdänsäure zu verhüten. Auch ist es empfehlenswerth, einen langsamen Strom von Wasserstoff zu benutzen. Bis zum constanten Gewichte war ein fast zweistündiges, kräftiges Glühen durchaus erforderlich. Das metallische Molybdän muss eine völlig homogene graue Farbe zeigen, gelbliche Theilchen darin dürfen nicht wahrzunehmen sein.

Zur Bestimmung des in Ammoniak unlöslichen Rückstandes wurde das abfiltrirte röthliche Pulver schwach geglüht und gewogen. Durch Erwärmen desselben im Platintiegel mit concentrirter Salzsäure löste sich ein Theil (nur aus Eisenoxyd bestehend) unter Zurücklassung von Gangart auf. Im Filtrate davon wurde das Eisen durch Fällen mit Ammoniak bestimmt. Die Gangart wurde nach dem Glühen und Wägen im Platintiegel mit etwas Flusssäure und Schwefelsäure erhitzt u. s. f., wobei von 0,1232 Grm. Substanz nur der geringe Rest von 0,0012 Grm. verblieb, so dass also der in Säure unlösliche Antheil des Minerales wesentlich aus Quarz bestand.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure werden die in den Vorlagen befindlichen Lösungen in eine Porcellanschale gebracht (das Verbrennungsrohr spült man mit heissem Wasser aus), worauf man die etwa 500 Ccm. betragende Lösung auf dem Wasserbade bis zu ungefähr 100 Ccm. eindampft[1]), mit zwei Ccm. verdünnter Salzsäure ansäuert und in der Siedehitze mit Chlorbaryum fällt.

Um uns zu überzeugen, ob der Rückstand im Platinschiffchen frei von Schwefelsäure sei, übergossen wir bei Gelegenheit besonderer Versuche die erhaltene Molybdänsäure mit Ammoniak, säuerten die Lösung mit Salzsäure an und versetzten nun mit Chlorbaryum. Es trat nicht die geringste Opalisation ein, ein Beweis, dass alle Schwefelsäure sich in die Vorlage verflüchtigt hatte. Der Gehalt des Molybdänglanzes an Wasser wurde durch Verlust des gepulverten Minerales über Phosphorsäureanhydrid bestimmt. Nach 48 Stunden ist das Gewicht ein constantes.

Resultate:

I. Analyse:

0,3384 Grm. Molybdänglanz gaben 0,1912 Grm. metall. Mo; 0,9368 Grm. $BaSO_4$ = 0,128754 Grm. S; 0,0078 Grm. Fe_2O_3 = 0,00546 Grm. Fe und 0,0116 Grm. an Gangart. — Der Verlust beim Glühen im Sauerstoffstrome belief sich auf 0,0332 Grm.

Wasserbestimmung:

1,5246 Grm. verloren über Phosphorsäureanhydrid = 0,0028 Grm.

II. Analyse:

0,3970 Grm. Substanz lieferten 0,2232 Grm. Mo; 1,1048 Grm. $BaSO_4$ = 0,15184 Grm. S; 0,0094 Grm. Fe_2O_3 = 0,006581 Grm. Fe und 0,0132 Gangart. — Der Verlust im Sauerstoffstrome war 0,0386 Grm.

	I.	II.	Mittel.
Mo	= 56,50 %	56,22 %	56,36 %
S	= 38,05 „	38,25 „	38,15 „
Fe	= 1,61 „	1,66 „	1,64 „
Gangart	= 3,43 „	3,32 „	3,38 „
H_2O	= 0,18 „	0,18 „	0,18 „
	99,77 %	99,63 %	99,71 %

[1]) Wegen des im Anfang aus der Flüssigkeit entweichenden Sauerstoffgases ist zuerst, um Verluste durch Spritzen zu vermeiden, eine Zeit lang bedeckt zu erhitzen. Auch haben wir unsere Lösungen niemals direct über den Gasflammen auf Drahtnetzen eingedampft, sondern auf dem Wasserbade, oder auf grossen Asbestschalen, um die Absorption von Schwefelsäure aus den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu umgehen, eine Fehlerquelle, auf welche zuerst E. v. Meyer die Aufmerksamkeit der Analytiker gelenkt hat. (Dies. Journ. [2] 42, 270).

II. Analyse von Realgar und Auripigment.

Das Auripigment stammte aus Tajova in Ungarn; der Fundort des Realgars war unbekannt. Nur mit grösster Sorgfalt ausgelesene Körnchen wurden zur Analyse verwandt. Beide Mineralien zersetzten sich im Sauerstoffstrome sehr leicht, bereits bei einer niedrigen Temperatur, und zeigten dabei das folgende Verhalten: Bei gelindem Erhitzen nahmen sie zuerst eine dunkelbraunrothe Farbe an und schmolzen dann zu einer ebenso gefärbten Flüssigkeit, worauf sie ziemlich rasch mit blauer Flamme verbrannten. Am vorderen Theile des Verbrennungsrohres sublimirte arsenige Säure an; dieselbe wurde durch eine frei bewegliche Gasflamme möglichst in die Vorlage hineingetrieben. Die Bildung öliger Tropfen, wie bei Molybdänglanz, haben wir nicht beobachtet; es scheint sich hier ausschliesslich schweflige Säure zu bilden. Der Gang der Analyse war in beiden Fällen ein gleicher. Das Porcellanschiffchen wurde nach beendigtem Process aus der noch heissen Röhre entfernt und gewogen. Es zeigte nach dem Befeuchten mit salzsäurehaltigem Schwefelwasserstoffwasser eine röthliche Farbe, wodurch sich die Gegenwart von Antimon verrieth. Jedoch betrug der Rückstand bei Auripigment nur 0,2% — 0,3%, bei Realgar nur 0,5% — 0,6%, so dass wir denselben nicht weiter quantitativ untersuchen konnten.

Das Wasserstoffsuperoxyd aus den Vorlagen, ungefähr einen halben Liter betragend, wurde im Wasserbade auf ca. 140 Ccm. verdampft, mit überschüssigem Ammoniak versetzt, und die kalte Lösung mit Magnesiamixtur (1 Ccm. = 0,013 Grm. $MgCl_2$) unter Vermeidung eines unnöthigen Ueberschusses gefällt. Nach 24 Stunden wurde das ausgeschiedene arsensaure Ammonmagnesium auf einem Saugfilter abfiltrirt und mit Ammoniak (1 Wasser : 2 conc. Ammoniak) ausgewaschen. Der gewaschene Niederschlag wurde in wenig Salzsäure gelöst und diese Lösung nochmals gefällt unter Zusatz von ein paar Tropfen Magnesiumchloridlösung. Den bei 100° getrockneten Niederschlag entfernt man sorgfältigst vom Filter, extrahirt letzteres mit heisser, ganz verdünnter Salpetersäure und verdampft diese Lösung in einem gewogenen Rose'schen Tiegel zur Trockne. Nach dem Hinzufügen des Haupttheiles des

Magnesiumniederschlages wurde Alles in einem langsamen Strome von Sauerstoff zuerst bei einer sehr geringen, später allmählich gesteigerten Temperatur[1]) getrocknet, geglüht und gewogen.

Die Schwefelsäure im Filtrat wurde nach dem Verdampfen des Ammoniaks und Versetzen mit 2 Ccm. verdünnter Salzsäure durch Chlorbaryum gefällt[2]).

Realgar.

Resultate. — I. Analyse:

0,4716 Grm. lieferten 1,0342 Grm. $BaSO_4$ = 0,142142 Grm. S; ferner 0,6828 Grm. $Mg_2As_2O_7$ = 0,330586 As und 0,0028 Grm. nicht flüchtigen Rückstand (Gangart mit Spuren von Antimon.) — H_2O-Bestimmung: 1,6704 Grm. verloren über P_2O_5 = 0,0006 Grm. = 0,04%.

II. Analyse:

0,5264 Grm. gaben 1,1470 Grm. $BaSO_4$ = 0,157645 S; ferner 0,7612 Grm. $Mg_2As_2O_7$ = 0,368544 Grm. As und 0,0032 Grm. nicht flüchtigen Rückstand (Gangart mit Spuren von Antimon[3]).

	I.	II.
S	= 30,14 %	29,95 %
As	= 70,10 „	70,01 „
Gangart	= 0,59 „	0,61 „
	100,83 %	100,57 %

Auripigment (Operment).

I. Analyse:

0,6008 Grm. gaben 1,7186 Grm. $BaSO_4$ = 0,236207 S; ferner 0,7522 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,364187 As und 0,0020 Grm. nicht flüchtigen Rest (Gangart mit Spuren von Antimon).

H_2O-Bestimmung:

1,5272 Grm. verloren über P_2O_5 = 0,0013 Grm. = 0,09 %.

II. Analyse:

0,4182 Grm. Substanz gaben 1,1938 Grm. $BaSO_4$ = 0,164078 S; ferner 0,5265 Grm. $Mg_2As_2O_7$ = 0,254282 As und 0,0012 Grm. nicht flüchtigen Rest.

	I.	II.	Theorie.
S	= 39,32 %	39,23 %	39,02 %
As	= 60,62 „	60,80 „	60,98 „
Gangart	= 0,33 „	0,29 „	—
	100,27 %	100,32 %	100,00 %

[1]) Wittstein, in Z. anal. Chem. 2, 19.

[2]) Zuweilen erhält man bei der Verdampfung des Baryumsulfatniederschlages auf ein sehr geringes Volumen (30 Ccm. — 50 Ccm.) noch unbedeutende Mengen von in Lösung verbliebenem Baryumsulfat, welche abzufiltriren und für sich zu wägen sind.

[3]) Cf. Mineralchemie von Rammelsberg 2. Auflage S. 80.

Nachträgliche Bemerkung zu der vorstehenden Abhandlung;

von

P. Jannasch.

In einer brieflichen Mittheilung an die Zeitschrift für analyt. Chemie (29, 411) macht L. Blum darauf aufmerksam, dass die von mir in der Chemiker-Zeitung 1890 Bd. 14, 669[1]) mitgetheilte neue Methode, den Schwefel in unorganischen Sulfiden durch Glühen derselben in einem Sauerstoffstrome etc. zu bestimmen, bereits von A. Sauer für die Analyse von Kiesen und dergleichen Verbindungen empfohlen wurde. Die von Blum citirte, vor nun fast zwanzig Jahren erschienene Abhandlung Sauer's (Z. anal. Chem. 1873, 12, 32) war mir sehr wohl bekannt. Sauer hat damals seine Methode ausschliesslich nur auf organische schwefelhaltige Verbindungen und Gemische angewandt; einen directen Hinweis auf die Verwendbarkeit des Verfahrens für unorganische Sulfide, „vorläufigen Versuchen zufolge", enthält aber der Schlusssatz seiner Arbeit[1]). Weitere Angaben und Untersuchungen über den fraglichen Gegenstand fehlen von hier ab vollständig; die Richtigkeit und Brauchbarkeit der Methode für die Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden ist von Sauer niemals durch besondere, genaue und vollständige Analysen bewiesen und erprobt worden. Auf die durchaus nothwendige Erbringung dieses noch fehlenden, thatsächlichen Beweises kam es mir vor allen Dingen an, sodann in zweiter Linie auf eine zweckentsprechende Vereinfachung des für unsere gegenwärtigen Anforderungen zu complicirten Sauer'schen Apparates. Die speciellen Literaturangaben über den vorliegenden Gegenstand hatte ich für eine spätere, alle einzelnen

---

[1]) Die erste vorläufige Mittheilung findet sich dies. Journ. (1889) 40, 237, ein Referat hierüber in der Chemiker-Zeitung 13. Repert. S. 248.

[2]) In einer wenig späteren Notiz (a. a. O. S. 178) theilt Sauer weitere Schwefelbestimmungen in verschiedenen Kohlensorten mit. Daran schliessen sich noch zwei Schwefelanalysen (im „Raseneisenstein"), bei denen jedoch der nichtflüchtige Theil des Schwefels unermittelt blieb, desgleichen ein missglückter Versuch, den Schwefelgehalt eines Roheisens festzustellen.

Resultate zusammenfassende Publication bestimmt, zumal das Princip der Sauer'schen Methode ja kein originales war, sondern den Grundlagen der sogenannten Elementaranalyse entstammte; — ausserdem ist man nicht immer bei jeder einzelnen Gelegenheit in der Zeitlage, sich sofort durch die oft recht umfangreiche chemische Fachliteratur bis auf Klaproth zurück hindurch zu arbeiten. Weiterhin hatte der Amerikaner W. G. Mixter gleichzeitig mit Sauer eine ebenfalls auf dem Principe der Verbrennung beruhende Schwefelbestimmungsmethode veröffentlicht (Z. anal. Chem. 12, 212), welche auch besprochen werden musste, und schliesslich wies mich die Verfolgung der einschlägigen Literatur sogar auch viel frühere Quellen zurück. Auf das Historische der in Rede stehenden Sache werde ich also bei einer späteren Gelegenheit noch einmal zurückkommen.

Bei meiner ersten genaueren Mittheilung über die Anwendung der Sauerstoff-Verbrennungsmethode zur Bestimmung des Schwefels in unorganischen Sulfiden[1]) unterschied sich meine Form der Methode von der von Sauer gewählten durch die Verwendung eines sehr vereinfachten Absorptions-Apparates, sowie durch die Benutzung von Bromwasser an Stelle der von Sauer genommenen Brom-Salzsäure, um mir dadurch das völlige Verdampfen der Vorlage-Flüssigkeit vor der Fällung der Schwefelsäure zu ersparen. In der neuen, jetzt vorliegenden Form weicht meine Methode von der Sauer'schen nicht blos in der Anwendung eines anders construirten Absorptions-Apparates, sondern auch in dem Gebrauche eines neuen Absorptionsmittels ab, so dass nun beide Methoden nur noch die gleiche gemeinsame Grundlage, diejenige der Verbrennung auf trockenem Wege, in Wirklichkeit besitzen, in allen anderen Punkten ihrer Ausführung jedoch vollständig von einander verschieden sind.

Ich hoffe zuversichtlich, dass sich die in der vorausgehenden Abhandlung mitgetheilte, höchst einfache Methode der Schwefelbestimmung in unorganischen Sulfiden den quantitativen Analytikern als nützlich erweisen wird.

[1]) Dies. Journ. 41, 566; Referat Chemiker-Zeitung 1890, Bd. 14, Repert. S. 188.

Ueber die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in bleihaltigen Mineralien;

von

P. Jannasch und **K. Aschoff.**

Die Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz und in anderen bleihaltigen Mineralien, z. B. im Bournonit, war nach den bisher gebräuchlichen Aufschliessungsmethoden dieser Sulfide mit rauchender Salpetersäure mit mehr oder weniger grossen Umständlichkeiten verknüpft und ergab nicht immer befriedigende Resultate. Wir versuchten daher, auch dieses Sulfid nach der in der vorhergehenden Abhandlung ausführlich beschriebenen Methode bequemer und sicherer zu analysiren.

Wie man zunächst nicht voraussehen konnte, zeigten sich aber hier viele Schwierigkeiten. Schon die Oxydation des Bleisulfids, das sich bei der Erhitzung im Sauerstoffstrome in einem Porcellanschiffchen befand, ging sehr langsam vor sich und war eine unvollkommene, und das gebildete Bleisulfat selbst durch äusserst starkes Glühen im Sauerstoffstrome in Bleioxyd und Schwefelsäure zu zersetzen, erwies sich bei der im Verbrennungsofen zu erreichenden Glühtemperatur als unmöglich[1]). Es wurde daher zu folgender Ausführung des Versuches geschritten:

Zunächst wurde Sauerstoffgas in langsamem Strome durch die Röhre geleitet und dieselbe an der Stelle, wo das Schiffchen mit dem fein gepulverten Bleiglanz stand, erhitzt, während drei Vorflammen das Gas anwärmten. Nach einer halben Stunde zeigte die im Schiffchen befindliche Masse eine hellere Farbe, die nach und nach zunahm, ohne aber trotz ziemlich starkem Erhitzen in ein reines Weiss überzugehen. Nach Verlauf einer vollen Stunde erfolgte jetzt die Einschaltung einer Ammoniumcarbonatlösung (zwischen Gasometer und Verbrennungsrohr). Dieselbe ist schwach zu erwärmen, bis eine mässige Entwicklung von Ammoniumcarbonatgas auftritt, welche durch Regulirung der Flamme in gleicher Stärke er-

[1]) Cf. hierüber Boussingault in Z. anal. Chem. VII, 244.

halten wird; gleichzeitig damit lässt man stetig einzelne Sauerstoffblasen durch die Lösung gehen. Der Versuch wurde in dieser Form eine Stunde lang weiter geführt, und die Röhre hierbei bis zur hellen Rothglut erhitzt. Der Inhalt des Schiffchens zeigte jetzt eine graubraune Farbe und war zum Theil zusammengeschmolzen. Mit Hilfe von Salpetersäure zuerst in Lösung gebracht, erwies er sich nach dem Verdampfen der überschüssigen Säure als in Wasser nur zum Theil löslich. Der unlösliche Rückstand bestand aus Bleisulfat; dasselbe wurde quantitativ auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und gewogen.

Resultat:

Angewandte Substanz = 1,1036 Grm. Bleiglanzpulver. Dieselben gaben 0,5202 in Wasser-Alkohol unlöslichen Rest. Der in basischem Ammoniumacetat unlösliche Theil des Bleisulfats (vom Schiffchen abgelöste Porcellanmasse nebst Gangart) betrug 0,0221 Grm., mithin 0,4981 Grm. $PbSO_4$ erhalten, entsprechend 0,3928 Grm. Bleiglanz oder 35,59%.

Der Inhalt der Vorlage wurde gesammelt, bis auf ca. 150 Ccm. eingeengt und nach Zusatz von etwas Salzsäure kochend mit Baryumchlorid gefällt. Die Menge des so erhaltenen Baryumsulfats betrug 0,6876 Grm. = 0,0944 Schwefel, entsprechend 0,7050 Grm. PbS = 63,88%.

Aus diesem I. Versuche ergibt sich, dass noch ungefähr ein Drittel des angewandten Bleiglanzes der Oxydation, resp. der Ueberführung in Bleioxyd entgangen war.

II. Versuch.

Die Oxydation des Bleiglanzes wurde mittelst Sauerstoffes und Salpetersäuredämpfen bewirkt, indem man den Sauerstoff vor dem Eintritt in die Glasröhre durch einen mit 50 Ccm. rauchender Salpetersäure angefülten Cylinder leitete. Nach einstündiger Einwirkung entfernten wir die Salpetersäure, um nunmehr einen Strom von feuchtem Ammoniakgas durch die glühende Röhre zu leiten, was ebenfalls eine Stunde hindurch geschah.

Resultat:

Angewandt 0,4416 Grm. Bleiglanzpulver; das Schiffchen enthielt noch nach vorausgegangener Behandlung mit Salpetersäure[1]) 0,2635 Grm. $PbSO_4$, entsprechend 0,2098 Bleiglanz = 47,50%.

[1]) Cf. im Vorhergehenden den Schluss von Versuch I.

Das Resultat stellte sich also ungünstiger als bei dem ersten Versuche.

III. Versuch.

Die Oxydation erfolgte wiederum durch die vereinte Wirkung von Sauerstoff und Salpetersäuredämpfen, worauf wir zwei Stunden Ammoniumcarbonatdämpfe über die schwach glühende Substanz jagten. Das Material befand sich in einem Platinschiffchen und war nach Beendigung des Versuches zu einer gleichförmigen, dunklen Masse zusammengeschmolzen. Das Platinschiffchen zeigte im Innern stark angegriffene Stellen.

Resultat:

Angewandt 0,2942 Grm. Bleiglanz. Der Inhalt des Schiffchens war in heisser Salpetersäure vollkommen löslich, aus welcher Lösung Baryumnitrat 0,0242 Grm. Baryumsulfat fällte = 0,0033 Grm. Schwefel, entsprechend 0,0248 Grm. PbS = 8,43%.

Aus den Vorlagen wurden 0,2652 Grm. Baryumsulfat erhalten = 0,0364 Grm. Schwefel, entsprechend 0,2720 PbS = 92,45%.

Es waren also von dem angewandten Bleiglanz 92,45% zersetzt worden:

Zersetzter Bleiglanz	= 92,45 %
Unzersetztes Material	= 8,43 „
	100,88 %.

Bei dem IV. Versuche wurde die Oxydation des Bleiglanzes genau wie in den beiden vorangehenden Experimenten vorgenommen, während wir die darauffolgende Zersetzung des Bleisulfates in einem Strome von Ammoncarbonat und Kohlensäure probirten, allein mit einem nur wenig günstigen Resultate. Auch ein weiterer V. Versuch, das Ammoncarbonat besser durch einen mit Ammonacetat beladenen Gasstrom zu ersetzen, erfüllte ebensowenig die gehegten Erwartungen.

Vorstehende Versuche zeigten uns, dass ein Strom von Ammoncarbonat und Sauerstoff die günstigsten Resultate lieferte, und so durften wir erwarten, bei geeigneter Modificirung des Versuches III das erstrebte Ziel zu erreichen.

Da sich im Verlaufe unserer Experimente die Gefährlichkeit der Anwendung von Sauerstoff herausstellte, indem dieses Gas in der Glühhitze auch mit Ammoncarbonatdämpfen explosive Gemische gibt, so ersetzten wir nach Vorlage der

Ammoncarbonatlösung den Sauerstoff durch einen Luftstrom[1]), um sodann in der folgenden Weise zu verfahren: 0,4431 Grm. Bleiglanz wurden ausserordentlich fein gepulvert in einem Porcellanschiffchen in die Verbrennungsröhre gebracht und und darauf in einem mässig raschen Sauerstoff-Salpetersäurestrome oxydirt unter Anwendung von Dunkelrothglühhitze; die Vorlagegefässe waren wie früher mit Wasserstoffsuperoyd gefüllt.

Die Masse im Schiffchen nahm nach und nach eine hellere Farbe an. Nach 20 Minuten steigert man die Hitze und glüht so noch eine Stunde lang weiter. Darauf unterbricht man den Sauerstoffstrom, entfernt den Cylinder mit der rauchenden Salpetersäure, verdrängt das im Rohr noch befindliche Sauerstoffgas durch Luft und leitet schliesslich einen mit Ammoncarbonat beladenen Luftstrom durch den Apparat. Der Kolben, welcher die concentrirte Ammoncarbonatlösung und noch ungelöste, nussgrosse Stücke des Präparates enthält, wird mit einer kleinen Flamme gelinde erwärmt, so dass sich ein regelmässiger Gasstrom aus der Flüssigkeit entwickelt. Der Luftstrom selbst streicht mittelst eines bis fast auf den Boden des Kolbens reichenden Knierohres unmittelbar durch die Ammonsalzflüssigkeit, um von da nach Passirung einer leeren Péligot'schen Röhre zur Absetzung der überflüssigen Feuchtigkeit direct in das zum Glühen erhitzte Verbrennungsrohr zu treten. Der Beginn der chemischen Reaction ist sehr bald sichtbar, indem sich vorne vor dem Schiffchen ein weisses Sublimat ansetzt, das sich durch schwaches Erhitzen nicht verflüchtigt, während sich das Ammoniumcarbonat zum grössten Theile erst in der Vorlage verdichtet. Nach ungefähr halbstündigem starken Glühen beginnt der Inhalt des Schiffchens zu schmelzen und etwas aufzuschäumen, ein Zeichen, dass erst jetzt die Einwirkung in vollen Gang kommt. Von diesem Momente an wird die Masse immer gleichmässiger und nimmt allmählich eine hellere, stellenweise hellgelbe Farbe an. Das

[1]) Die Explosivität von Sauerstoffgas und Ammoncarbonat in der Hitze muss jedenfalls der Gegenwart von freiem Ammoniak in dem Gasgemische, entstanden durch Dissociation, zugeschrieben werden; die erlebten Explosionen waren recht heftig, so dass uns zweimal der Apparat zum Theil in Trümmer ging.

Glühen wird schliesslich fortgesetzt, bis der Schiffcheninhalt eine ganz gleichmässige, hellgelbe Farbe zeigt, also aus reinem geschmolzenem Bleioxyd besteht. Die Einwirkung des Ammoncarbonates hatte anderthalb Stunden gedauert. Besonders zu beachten hat man nur, dass während des Versuches keine Verstopfung der Röhre durch Ammoniumcarbonat stattfindet, was sich aber bei einiger Aufmerksamkeit leicht reguliren lässt. Nach vollendeter Operation wurde das Schiffchen aus der Röhre herausgezogen, sein Inhalt in Salpetersäure gelöst, die überschüssige Säure verjagt, der Salzrückstand mit Wasser aufgenommen, und nun diese Lösung mit Baryumnitrat versetzt. Das Ausbleiben eines Niederschlages ergab, dass die Zersetzung des vorliegenden Bleisulfates in flüchtiges Ammoniumsulfat und Bleioxyd eine vollständige gewesen war. Den Inhalt der Vorlagegetässe und der Verbrennungsröhre spülten wir in eine Porcellanschale, dampften die gesammte Flüssigkeitsmenge, die ca. einen halben Liter betrug, auf dem Wasserbade bis auf etwa 100 Ccm. ein und fällten endlich die vorhandene Schwefelsäure im Becherglase (nach Zusatz von 2 Ccm. Salzsäure) mit Baryumchlorid. Das so erhaltene Baryumsulfat betrug 0,4296 Grm. = 0,0590 Grm. Schwefel = 13,32 %. Das im Schiffchen befindliche Bleioxyd wog 0,4114 Grm., wovon die Gangart abgezogen werden muss im Betrage von 0,0018 Grm. (durch eine besondere Bestimmung ermittelt), was für das reine Bleioxyd den Werth von 0,4096 Grm. ergibt = 0,3810 Grm. Pb = 85,99 %.

Zur Controlle unserer auf diesem Wege ausgeführten Analyse nahmen wir eine Schwefelbestimmung des vorliegenden Bleiglanz-Materiales nach der folgenden Methode vor. Die fein gepulverte Substanz wurde in einem grossen Porcellantiegel mit Salpetersäure zersetzt, der theilweise ausgeschiedene Schwefel durch Zusatz von Brom oxydirt, nach Verdampfung der überschüssigen Säure der Rückstand mit Wasser gemischt und mittelst reiner Natronlauge gelöst. Nach gehöriger Verdünnung filtrirt man von der Gangart ab und leitet in das noch heisse Filtrat Chlor ein, bis sämmtliches Blei als Bleisuperoxyd ausgefällt ist, worauf man vom Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat nach dem Ansäuren mit Salzsäure eindampft, den Trockenrückstand in Wasser und ein paar

Tropfen Salzsäure löst und endlich die Schwefelsäure mit Baryumchlorid ausfällt.

Resultat:

0,7266 Grm. Bleiglanz gaben 0,7144 Grm. $BaSO_4$ = 0,0981 Grm. S = 13,50 %.

Zur Bestimmung des Bleis im vorliegenden Bleiglanze wurde das feine Pulver mit starker Salpetersäure behandelt, der sich ausscheidende Schwefel mit Brom oxydirt, die ganze Masse nach Verdampfung der überschüssigen Salpetersäure in ein Becherglas gebracht, die nöthige Menge kochendes Wasser hinzugegeben, darauf mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure versetzt und schliesslich mit dem gleichen Volumen Alkohol vermischt. Nach sechs Stunden wurde der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Die diesem Bleisulfate noch anhaftende Gangart des Minerals isolirten wir durch Lösung des Salzes in basischem Ammoniumtartrat und Abfiltriren derselben.

Resultat:

0,3319 Grm. Bleiglanz gaben 0,4152 Grm. $PbSO_4$ = 0,2837 Grm. Pb und 0,0014 Grm. Gangart.

Gesammtresultat der Bleiglanz-Analyse.

	I. Auf trockenem Wege.	II. Auf nassem Wege.	III. Theorie.
S	= 13,32 %	13,50 %	13,40 %
Pb	= 85,99 „	85,47 „	86,60 „
Gangart	= 0,42 „	0,42 „	—
	99,73 %	99,39 %	100,00 %

Ueber die Bestimmung des Schwefels in einem Bournonit (nach der vorstehenden Methode).

Das zur Bestimmung des Schwefels im Bleiglanz neu eingeschlagene Verfahren wurde weiterhin bei dem Bournonit wiederholt, welche Analyse den Beweis lieferte, dass auch hier die Schwefelbestimmung auf dieselbe Weise möglich ist. Der Bournonit wird im Sauerstoffstrome u. s. f. genau so oxydirt wie der Bleiglanz, speciell unter Beachtung der Vorsichtsmassregel, dass man die Temperatur ganz allmählich bis zur Rothglut steigert. Alsdann leitet man über das Oxydations-

produkt bei starker Rothglut $1^1/_2$ Stunden lang einen Strom von Ammoncarbonat und Luft, wobei eine vollständige Zersetzung des gebildeten Metallsulfates vor sich geht, so dass aller Schwefel in der Form von Ammoniumsulfat überdestillirt, und die Schwefelsäure getrennt von den Metalloxyden zur Ausfällung gelangen kann. Vor allen Dingen ist hier eine durchgreifende Oxydation unbedingt erforderlich, da sonst eine theilweise Verflüchtigung des Antimons als Antimontrioxyd stattfindet, welche Verbindung sich in kleinen Octaëdern in der Röhre ansetzt. War aber die Oxydation eine genügende, so ist eine solche Verflüchtigung nur in geringem Grade zu bemerken.

Resultat:

0,2265 Grm. Bournonitpulver lieferten 0,3000 Grm. $BaSO_4$ = 0,0412 Grm. S = 18,20%.

Das Ergebniss der im Vorstehenden mitgetheilten Versuche beansprucht mehr ein allgemeineres, rein thatsächliches Interesse, als eine speciell analytische Verwerthung; denn dazu sind die auszuführenden Operationen viel zu umständlicher und zeitraubender Art. Für den Bournonit im besonderen kann indessen dem Verfahren der Character der Rationalität nicht direct abgesprochen werden, da eine Bestimmung der Schwefelsäure bei gleichzeitiger Gegenwart von grösseren Mengen Blei, Kupfer und Antimon einer sicheren Grundlage entbehrt. Für derartige Fälle sind vor Allem diejenigen ganz bestimmten Mengen von Salzsäure zu ermitteln, welche einerseits genügen, um ein Mitreissen von Antimon-, Kupfer- und Bleisalzen zu verhindern, und welche andererseits den Grenzpunkt nicht zu weit überschreiten, von wo ab beträchtliche Mengen Baryumsulfat gelöst bleiben können, zwei Versuchsbedingungen, die gleichzeitig zu erfüllen, sicherlich nicht zu den leichten Aufgaben der Gewichtsanalyse gehört.

Einfache Methoden zur quantitativen Analyse des Bleiglanzes.

I.

Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Zuhilfenahme von Brom;

von

P. Jannasch und **K. Aschoff.**

Bei der in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Controllschwefelbestimmung im Bleiglanze war die derselben vorangehende Ausfällung des Bleies aus der natron-alkalischen Lösung durch Chlor vorgenommen worden. Da aber die Entwicklung eines Chlorstromes immerhin mit einigen Umständen verknüpft ist, versuchten wir diese Ausfällung durch Anwendung von Brom sicher zu erreichen, ein Verfahren, welches gleichfalls zu vollkommen brauchbaren Resultaten führte. Wir nahmen die Analyse in der folgenden Weise vor. Der Bleiglanz (ca. 0,5 Grm.) wird in einem grossen Porcellantiegel mit mässig starker Salpetersäure zersetzt, und der dabei gleichzeitig ausgeschiedene Schwefel durch Brom oxydirt, worauf man eindampft, den Rückstand mit etwas Wasser mischt und schliesslich alles Bleisulfat durch Zusatz von überschüssiger reiner Natronlauge in Lösung bringt. Nach reichlicher Verdünnung mit heissem Wasser filtrirt man von der Gangart ab und versetzt das Filtrat in einer hohen Porcellanschale mit Brom, das man zunächst in der Kälte geraume Zeit einwirken lässt. Darauf wurde auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich sämmtliches Brom verflüchtigt hatte, alsdann das ausgeschiedene Bleihyperoxydhydrat abfiltrirt und mit einer ganz verdünnten Chlornatriumlösung ausgewaschen, da der Niederschlag bei Anwendung von heissem Wasser allein die Neigung zeigte, durch das Filter hindurch zu gehen. Das Filtrat, welches sämmtliche Schwefelsäure enthält, wurde erst mit Salzsäure angesäuert und zur Trockne eingedampft, um die gebildeten Bromate zu zersetzen, dann der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit 2 Ccm. Salzsäure angesäuert und in der Kochhitze mit Baryumchlorid gefällt.

Den Bleisuperoxydniederschlag brachten wir sammt dem Filter in eine Porcellanschale, überschütteten ihn mit etwas Wasser und fügten sodann einige Ccm. Alkohol und vorsichtig etwas Salpetersäure hinzu, wodurch das Blei beim Erwärmen sofort in Lösung geht. Die abfiltrirte Lösung wird concentrirt und zur geeigneten Zeit das Blei durch einen genügenden Zusat von Schwefelsäure in der üblichen Art gefällt.

Bei der Concentration der salpetersauren Lösung bemerkten wir einige Mal die Ausscheidung eines sehr schwer löslichen, körnigen, krystallinischen, wahrscheinlich aus Bleibromat bestehenden Pulvers, das sich jedoch durch die spätere Einwirkung von Schwefelsäure wieder zersetzte und auflöste.

Resultate:

0,4991 Grm. Bleiglanz gaben 0,5063 Grm. $BaSO_4$ = 0,06953 Grm. S; ferner 0,6276 Grm. $PbSO_4$ = 0,4287 Grm. Pb und 0,0019 Grm. Gangart.

	Gefunden:	Berechnet:
S	= 13,93 %	13,40 %
Pb	= 85,89 „	86,60 „
Gangart	= 0,39 „	—
	100,21 %	100,00 %

II.

Analyse des Bleiglanzes auf nassem Wege unter Ausfällung des Bleis durch Wasserstoffsuperoxyd in ammoniakalischer Lösung;

von

P. Jannasch und **Th. Bickes.**

Etwa 0,5 Grm. feines Pulver werden in einer tiefen Porcellanschale mit rauchender Salpetersäure zersetzt, ausgeschiedene Schwefeltheile durch Zusatz von Brom, Erwärmen auf dem Wasserbade u. s. f. besonders oxydirt und schliesslich die vorhandenen Säuren (Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure) verdampft. Den Trockenrückstand übergiesst man 3—4 Mal mit concentrirter Salzsäure und verjagt dieselbe wieder, was zur Zersetzung von gleichzeitig entstandenen kleinen Mengen von Bleibromat unbedingt erforderlich ist, worauf

man jetzt das Bleisulfat durch Zusatz von 10 Ccm. conc. Ammoniak und 10 Ccm. Eisessig nebst der erforderlichen Menge Wasser vollständig in Lösung überführen kann. Diese Lösung erwärmt man einige Zeit bedeckt auf dem Wasserbade und filtrirt schliesslich von einer sehr geringen Menge Gangart ab, unter der Vorsicht, das Filter mit einer verdünnten heissen sauren Ammonacetatlösung sorgfältigst auszuwaschen. Das völlig erkaltete Filtrat wird mit 60 Ccm. einer aus gleichen Volumentheilen bestehenden Mischung von conc. Ammoniak und Wasserstoffsuperoxyd gefällt, eine weitere Menge von 60 Ccm. Wasserstoffsuperoxyd hinzugefügt und mit dem Zusatze kleiner Mengen des Fällungsmittels so lange fortgefahren, bis sich in der abgeklärten Flüssigkeit keinerlei Trübung mehr zeigt[1]), worauf man ungefähr eine Stunde lang unter häufigem Umschütteln stehen lässt, den flockigen, sehr characteristisch röthlichgelb gefärbten Niederschlag abfiltrirt (am besten auf zwei geräumigen Filtern) und endlich mit kaltem Wasser vollständig auswäscht. In dem Filtrate darf bei richtig geleiteter Ausfällung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd keine opalisirende Trübung entstehen, welche in einem solchen, nur selten vorkommenden Falle nach dem Absetzen besonders zu filtriren ist, da sie einen durchschnittlichen Verlust von 0,1% — 0,2% ausmacht.

Zu beachten bei der Bleifällung durch Wasserstoffsuperoxyd ist vor allen Dingen, dass Alles kalt geschehen muss. In der Wärme wirkt das Wasserstoffsuperoxyd weiter ein, indem die rothgelbe Farbe des Niederschlages nach und nach in Weiss übergeht. Der nunmehr körnig gewordene Niederschlag ist theilweise in heissem Wasser löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in schillernden, kleinen Blättchen. Wir werden diese von uns dargestellten Verbindungen für sich untersuchen und analysiren.

Das ammoniakalische Filtrat des Bleiniederschlages ist in einer Berliner Porzellanschale zunächst entsprechend zu concentriren, darauf mit etwas Salzsäure anzusäuren und mit Baryumchlorid zu fällen.

[1]) Für die II. Analyse mit 0,8662 Grm. angewandter Substanz waren etwas über 150 Ccm. Wasserstoffsuperoxyd erforderlich, sowie 45 Ccm. conc. Ammoniak.

Analysen:

I. 0,5658 Grm. angewandte Substanz gaben 0,7100 $PbSO_4$ = 0,4850 Grm. Pb; ferner 0,5589 $BaSO_4$ = 0,0767 Grm. S und 0,0026 Grm. Gangart.

II. 0,8662 Grm. Bleiglanz lieferten 1,1115 $PbSO_4$ = 0,7500 Grm. Pb; ferner 0,8397 $BaSO_4$ = 0,1152 Grm. S und 0,0038 Grm Gangart.

	Gefunden:		Theorie:
	I.	II.	
Pb	= 85,73 %	86,58 %	86,60 %
S	= 13,56 „	13,29 „	13,40 „
Gangart	= 0,40 „	0,38 „	—
	99,69 %	100,25 %	100,00 %

III.

Analyse des Bleiglanzes auf trockenem Wege durch Erhitzen desselben in einem mit Brom beladenen Luftstrome;

von

P. Jannasch und Th. Bickes.

Die hier angewandte Methode ist die, deren Princip von dem einen von uns herstammt und in diesem Journale **40**, 230 näher beschrieben wurde.

Das Brom wirkt, im Gegensatz zu dem Sauerstoff, äusserst leicht auf das natürliche Bleisulfid ein, indem schon in der Kälte sich eine deutliche Reaction durch Auftreten von öligen Schwefelbromidtröpfchen bemerkbar macht. Bei mässiger Hitze, erzeugt durch eine über zollhohe, fächelnd hin und her bewegte Gasflamme, geht die Zersetzung lebhaft von Statten, und nur zum Schluss braucht man die Erhitzung bis zum Schmelzen des entstehenden Bleibromides zu steigern, worauf man noch so lange erhitzt, bis sich kein Anflug mehr in dem vorderen Theile des Rohres zeigt. Das Bleibromid selbst ist unter den gegebenen Verhältnissen absolut unflüchtig. Wenn keine Einwirkung mehr von Seiten des Broms stattfindet, lässt man zunächst etwas im Bromstrome erkalten, zieht das Schiffchen mit einem Metalldrahthäkchen heraus, stellt es unter einen Exsiccator und wägt es nach dem Erkalten. Darauf wird der Inhalt des Schiffchens in einer Porcellanschale mit frisch

bereitetem, concentrirtem Chlorwasser übergossen, erwärmt, alles entstandene Bleichlorid durch Zusatz von heissem Wasser und etwas Salpetersäure gelöst, von der Gangart abfiltrirt und endlich als Sulfat nach bekannter Art gefällt. Bei der Wägung des Bleisulfats ist besonders zu beachten, dass sich bei der Verbrennung des Filters im Porcellantiegel kein metallisches Blei reducirt. In einem solchen Falle muss der Aschenrückstand mehrmals mit verdünnter Salpetersäure eingedampft werden, worauf man etwas Wasser und einige Tropfen Schwefelsäure hinzufügt, abraucht und erst nun die auf einem flachen, glatten Porcellanschälchen bei Seite gestellte Hauptmasse des getrockneten Bleisulfats in den Tiegel gibt und alles ausglüht.

Die Verarbeitung der Vorlageflüssigkeiten geschieht wie dies a. a. O. früher beschrieben worden ist.

Analyse:

0,5052 Grm. Substanz gaben 0,7743 Grm. $PbBr_2$ = 0,4367 Grm. Pb und 0,6376 Grm. $PbSO_4$ = 0,4356 Pb; ferner 0,4956 Grm. $BaSO_4$ = 0,0680 S und 0,0019 Grm. Gangart.

	Gefunden:	Theorie:
Pb	= 86,22 %[1]	86,60 %
S	= 13,47 „	13,40 „
Gangart	= 0,38 „	–
	100,07 %	100,00 %

Die im Vorhergehenden beschriebene gewichtsanalytische Methode der Bleiglanz-Analyse ist wohl unstreitig die einfachste, über welche wir zur Zeit verfügen. Sie genügt, was Genauigkeit, Sicherheit und Schnelligkeit in der Ausführung betrifft, allen Anforderungen, die man an eine brauchbare, quantitative Bestimmung stellen darf. Bei Bleiglanzproben von sehr hoher Reinheit bietet die Wägung des in dem Schiffchen befindlichen Bleibromids eine recht schätzenswerthe Controllbestimmung.

[1]) Aus der Wägung des im Schiffchen zurückgebliebenen Bleibromids berechnet sich die Zahl 86,44 %.

Untersuchungen aus dem Laboratorium von Prof. F. Flawitzky zu Kasan.

1. Ueber das rechtsdrehende Terpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder (Pinus cembra L.).

von

F. Flawitzky.

Die vollkommene Aehnlichkeit der Eigenschaften und Umwandlungen des rechts- und linksdrehenden Terpens aus dem russischen und dem französischen Terpentinöle legt den Gedanken nahe, dass die vollkommen gleichartigen Rechts- und Linksterpene symmetrisch sein müssen: d. h„ ebenso wie bei den Weinsteinsäuren, dreht auch bei diesen Kohlenwasserstoffen der eine Isomere gerade um so viel nach rechts, als der andere nach links. Dem widerspricht bis jetzt die beobachtete Drehungsgrösse, weil sich das linksdrehende Terpen aus dem französischen Terpentinöle leicht mittelst des Fractionirens mit dem spec. Drehungsvermögen $[\alpha]D = -43{,}36^0$ ausscheiden lässt, während ich für das Rechtsterpen aus dem russischen Terpentinöle nur $[\alpha]D = +32{,}00$[1]), also bedeutend weniger erhielt. Dieser Unterschied wird leicht durch die Verschiedenheit der Darstellungsweisen erklärt, da das Rechtsterpen mit dem obigen Drehungsvermögen aus den Produkten der trockenen Destillation ausgeschieden wurde, wobei ein Verlust der optischen Activität eintreten konnte. Hierfür spricht der Umstand, dass es mir gelungen ist, aus dem natürlichen Harze der Fichte (Pinus sylvestris) durch Behandlung mit Wasserdampf ein Oel auszuscheiden, welches durch Fractioniren ein Terpen mit $[\alpha]D = +37{,}8^0$ gab. Doch auch diese Grösse erreicht noch lange nicht die für das Linksterpen erhaltene, nämlich $[\alpha]D = -43{,}36^0$. Möglich ist es, dass das Oel aus dem Harze unserer Fichte ein weniger homogenes Terpen, als das französische Terpentinöl enthält. Jedenfalls galt es eine Quelle aufzufinden, um ein ebenso gleichartiges Rechtsterpen, wie es das Linksterpen ist, zu erhalten.

[1]) Ber. **20**, 1956.

Die Lösung dieser Aufgabe gelang mir bei der Untersuchung des Oeles aus den Nadeln der sibirischen Ceder (Pinus cembra L.), deren frische Zweige ich durch besondere Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. P. Krotoff erhielt. Er hatte sie mir von einer seiner geologischen Excursionen aus dem Dorfe Ust-Kajew an der Kilwa, einem Nebenfluss der Kama, westlich von Tscherdin, mitgebracht.

Die Nadeln wurden sorgfältig von den frischen Zweigen abgelesen, und die ganze Quantität (23 Kilo) der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei sich 260 Grm. nach Fichtennadelöl riechendes Oel mit dem Drehungsvermögen bei 100 Mm. $\alpha D = + 29{,}1^0$ ausschied. Vor dem Fractioniren wurde das Oel nochmals mit Dampf über Pottasche abdestillirt, wobei das erste Destillat mit $\alpha D = + 34{,}9^0$, das zweite mit $\alpha D = + 28{,}9^0$ gewonnen wurde. Diese Grössen waren so bedeutend, dass man das Vorhandensein des rechtsdrehenden Isoterpens voraussetzen konnte. Nach dem Siedepunkte — hauptsächlich unter 160^0 — erwies sich jedoch das Rechtsterpen als Hauptbestandtheil. Nach der Behandlung unter Erwärmen mit trockenem Aetzkali und Destillation über metallisches Natrium wurde durch vielfaches Fractioniren mit dem Dephlegmator von Glinsky, zuletzt wieder über metallisches Natrium eine bei $153{,}5^0 - 154^0$, im Mittel bei $153{,}7^0$ siedende Substanz ausgeschieden. Das Quecksilber des Thermometers war hierbei bis zu 0^0 in den Dämpfen, ein benachbartes Thermometer zeigte $+ 50^0$, folglich ist die corr. Siedetemperatur 156^0, bei 753 Mm. Druck.

Bei der Analyse wurde eine dem Terpen entsprechende Zusammensetzung gefunden:

0,2817 Grm. Substanz gaben 0,2074 Grm. Kohlensäure und 0,3010 Grm. Wasser.

	Berechnet:		Gefunden:
C_{10}	120	88,24	87,85 %
H_{16}	16	11,76	11,77 „
	136	100,00	99,82 „

Bei der Bestimmung der Dampfdichte nach der Hofmann'schen Methode wurde, auf Luft bezogen 4,766, anstatt 4,709, die nach der Formel $C_{10}H_{16}$ berechnet waren, gefunden.

Bei der Bestimmung der auf Wasser bei 4^0 bezogenen Dichtigkeit, d. h., des Gewichtes eines Ccm. Terpen, wurde, auf das Wägen in der Luft corrigirt, erhalten:

Bei $0^0 - d_4^0 = 0{,}8746$
Bei $20^0 - d_4^{20} = 0{,}8585$.

Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 20° ist 0,00094.

Das Drehungsvermögen wurde bei 100 Mm. und 18° gefunden $\alpha D = + 38{,}74^0$ (aus 10 Bestimmungen), woraus sich das spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]D = \frac{+ 38{,}74}{0{,}8601} = + 45{,}04^0$$

ergibt.

Diese Grösse übertrifft sogar die von mir für das Linksterpen gefundene $[\alpha]D = - 43{,}36^0$.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices mit dem Spectrogoniometer von Fuess und dem Prisma, dessen Brechungswinkel 60°14′30″ war, wurde bei 13,8°, für Strahlen Na und Liα und für die Wasserstofflinien α, β und γ erhalten:

	Winkel.	Indices.
Na	34°46′	1,46929
Liα	34°29′30″	1,46605
H_α	34°30′45″	1,46623
H_β	35°20′30″	1,47603
H_γ	35°50′15″	1,48180

Aus den Brechungsindices H_α und H_γ finden wir nach der zweigliedrigen Formel von Cauchy den Dispersionscoëfficient $B = 0{,}51861$ und den Brechungsindex für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge $A = 1{,}4543$. Es ist demnach die Molecularbrechung nach der Formel von Gladstone:

$$\frac{A-1}{d} P = \frac{0{,}4543}{0{,}8635} . 136 = 71{,}55$$

anstatt der für $C_{10}H_{16}$ berechneten 69,24, also Diff. = 2,31; nach der Lorenz'schen Formel:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} . \frac{P}{d} = \frac{1{,}11499}{4{,}11499} . \frac{136}{0{,}8635} = 42{,}68$$

anstatt der berechneten 40,62, also Diff. = 2,06.

Somit stellt das Terpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder mit $[\alpha]D = + 45{,}04^0$ gleich allen bisher untersuchten eigentlichen Terpenen einen zweiatomigen Kohlenwasserstoff dar.

Beim Sättigen des Terpens mit trockenem Chlorwasserstoff wurde eine weisse, krystallinische Masse erhalten, welche zwischen Fliesspapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 125° zeigte und alle äusseren Merkmale des Monochlorhydrats besass.

Bei der Analyse gaben 0,2848 Grm. Substanz 0,2328 Grm. AgCl, d. h. 20,22% Cl; nach der Berechnung sind in $C_{10}H_{16}HCl$ 20,58% Cl. enthalten.

Zur Bestimmung des spec. Drehungsvermögens wurden folgende Lösungen bereitet:

1. 6,1778 Grm. Monochlorhydrat in 15,3476 Grm. 99,8 procentigem Spiritus, folglich mit einem Gehalt von 28,7% der optisch activen Substanz. Diese Auflösung zeigte bei 200 Mm. $\alpha D = + 15{,}1$ (aus 10 Bestimmungen) bei 14° und hatte bei dieser Temperatur die Dichtigkeit $d_4^{14} = 0{,}8496$.

2. 3,4183 Grm. Monochlorhydrat wurden in 14,5009 Grm. des nämlichen Spiritus aufgelöst, somit enthielt die Auflösung 12,24% der optisch activen Substanz. Diese Lösung gab bei 200 Mm. und 18° $\alpha D = + 6{,}288$ (aus 10 Bestimmungen) und die Dichtigkeit $d_4^{18} = 0{,}8147$.

Aus diesen Daten wurde das spec. Drehungsvermögen nach der Formel:

$$[\alpha]D = \frac{\alpha D(P+Q)}{l.\ d.\ P.},$$

wo P und Q die Gewichte der aufgelösten Substanz und des Auflösungsmittels, l die Länge, d die Dichtigkeit bezeichnen, berechnet:

1. Bei 28,7 % $C_{10}H_{16}HCl$ $[\alpha]D = + 30{,}96°$
2. Bei 12,24% $C_{10}H_{16}HCl$ $[\alpha]D = + 31{,}23°$.

Mit Hülfe dieser Grössen des spec. Drehungsvermögens für verschiedene Concentrationen können wir eine von dem Einflusse des Auflösungsmittels unabhängige Grösse finden[1]), $[\alpha]D = + 28{,}79°$.

Obwohl das Verhältniss der Grössen der Moleculardrehung des Terpens und des Monochlorhydrats:

$$\frac{[C_{16}H_{16}]D}{[C_{10}H_{16}HCl]D} = \frac{+ 45{,}00° \cdot 136}{+ 29{,}79° \cdot 172{,}5} = \frac{6120}{5138{,}8} = 1{,}2$$

[1]) H. Landolt, das Drehungsvermögen organischer Substanzen, S. 53.

nahezu 1 ist, so erweist es sich doch, dass bei der Verbindung des Terpens mit Chlorwasserstoff ein Verlust der optischen Activität stattfindet.

Zur Bestimmung des spec. Brechungsvermögens des Monochlorhydrats wurden die Brechungsindices derselben Auflösungen, welche auch zur Bestimmung des spec. Drehungsvermögens dienten, bestimmt und ausserdem noch des Alkohols, der zur Auflösung diente.

Die dabei erhaltenen Daten sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

	1. Auflösung.	2. Auflösung.	Spiritus.
Gehalt an $C_{10}H_{16}HCl$	28,7 %	12,24%	—
Dichtigkeit	0,8452 (19°)	0,8155 (17°)	0,7949 (15,5°)
Indices: Na	1,3910	1,37481	1,36242
Li_α	1,38872	1,37273	1,36052
H_α	1,38914	1,37293	1,36074
H_β	1,39554	1,37909	1,36653
H_γ	1,39940	1,38264	1,37010
B	0,34395	0,32551	0,31379
A	1,38116	1,36538	1,35346
$\frac{A-1}{d}$	0,45097	0,44804	0,44466

Die Dispersionscoëfficienten B und die Indices für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge A sind aus den Indices $H\alpha$ und $H\gamma$ erhalten.

Aus dem spec. Brechungsvermögen der Auflösungen und des Spiritus sind wir im Stande das specifische und somit auch das moleculare Brechungsvermögen des Monochlorhydrats zu ermitteln, unter der Annahme, dass jegliche Substanz in den Lösungen ihr spec. Brechungsvermögen beibehält.

	Aus der 1. Lösung.	Aus der 2. Lösung.
Spec. Brechungsvermögen	0,46665	0,47230
Molec. Brechungsvermögen	80,49	81,47

Die aus beiden Auflösungen erhaltenen Grössen zeigen deutlich eine Abhängigkeit von der Concentration, und zwar vollkommen ähnlich der von mir für das spec. Drehungsvermögen nachgewiesenen, d. h. mit der Verdünnung der Auflösung nimmt die Grösse zu.

Die Verbindung mit Brom wurde in einer Auflösung in krystallisirter Essigsäure ausgeführt, wobei das Terpen mit einer vierfachen, das Brom mit einer dreifachen Gewichtsmenge ver-

dünnt wurde. Das Brom wurde dem mit Wasser abgekühlten Terpen hinzugefügt, bis sich eine Färbung einstellte. Hierauf wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei auf dem Boden ein schweres Oel sich ansammelte. Dieses wurde sodann einige Mal mit Wasser ausgewaschen und mit trockenem schwefelsaurem Natron getrocknet. Filtrirt durch ein trockenes Filter, erschien die Substanz durchsichtig und nur schwach bräunlich gefärbt. Sie ist gut in Spiritus und Aether löslich und scheidet sich aus demselben trotz einer Abkühlung bis auf — 30° nicht aus. Bei dieser Temperatur wird die Substanz selbst merklich dickflüssig, es lässt sich jedoch keine Spur von Krystallisation wahrnehmen. Bei der Analyse wurde erhalten:

1. 0,3743 Grm. gaben 0,4614 Grm. AgBr, d. h. 52,57% Br.
2. 0,3643 Grm. gaben 0,4512 Grm. AgBr, d. h. 52,70% Br.

Die Theorie verlangt für $C_{10}H_{16}Br_2$ 54,05% Br.

Somit wiesen die Analysen darauf hin, dass das Rechtsterpen 2 Atome Brom aufgenommen hatte, obgleich das gewonnene Produkt eine merkliche Menge einer Nebensubstanz enthielt, was auch begreiflich ist, wenn wir nur die Unvollkommenheit der Ausscheidungsweise des Dibromterpens berücksichtigen, wobei die Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass bei der Einwirkung von Brom sich Nebenprodukte bilden. Dennoch schien es mir nicht überflüssig, die optischen Eigenschaften des von mir erhaltenen Dibromterpens zu bestimmen, wozu die Dichtigkeit zu wissen nöthig war, welche

bei 0° $d_4^0 = 1{,}5943$
bei 20° $d_4^{20} = 1{,}5725$

gefunden wurde. Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens des Dibromterpens wurde gefunden bei 12° und 100 Mm. $\alpha D = + 48{,}23°$, woraus sich das spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha]D = \frac{+ 48{,}23°}{1{,}5813} = 30{,}5°$$

ergibt.

Also ist das moleculare Drehungsvermögen $[C_{10}H_{16}Br_2] = + 90{,}28°$, d. h. 1,47 Mal grösser als $[C_{10}H_{16}]D$. Somit findet bei der Verbindung des Terpens mit Brom eine Vergrösserung der Drehung um beinahe das Anderthalbfache statt. In Wirklichkeit muss die Zunahme stärker sein, wie aus folgenden Bestim-

mungen zu ersehen ist. Am anderen Tage, nachdem $\alpha D = + 48{,}23^0$ gefunden worden war, wurde schon $\alpha D = + 46{,}7^0$ gefunden, also um $1{,}5^0$ weniger, und nach 13 Tagen nur $\alpha D = + 29{,}7^0$.

Diese Beobachtungen zeigten, dass bei gewöhnlicher Temperatur ohne sichtbare Ursachen eine rasche Verminderung der optischen Activität mit der Zeit eintritt, und da auch die erste Bestimmung der Drehung, welche $\alpha D = + 48{,}23^0$ ergab, 4 Tage nach der Bereitung des Dibromterpens ausgeführt worden war, so musste die bei derselben erhaltene grösste Zahl immer noch kleiner sein als die, welche dieser Substanz im Entstehungsmomente eigen ist. Somit ist das Dibromterpen eine in ihrer optischen Activität sehr veränderliche Substanz. Daher war es von Interesse, die Grösse des molekularen Brechungsvermögens zu bestimmen, auf welche eine Veränderung in der Atomigkeit, falls die Veränderung der optischen Activität durch diesen Umstand bedingt war, einen Einfluss ausüben musste.

Die Bestimmung der Brechungsindices des Dibromterpens wurde bei $12{,}9^0$ mit einem Prisma, dessen brechender Winkel $60^0 14'$ war, elf Tage nach der ersten Bestimmung des spec. Drehungsvermögens vorgenommen und dabei erhalten:

	Winkel.	Indices.
Na	$41^0 38' 35''$	1,54750
Li_α	$40^0 16'$	1,54335
H_α	$41^0 20' 44''$	1,54422
H_β	$42^0 29' 45''$	1,55518
H_γ	$43^0 10' 15''$	1,56408

Aus den Indices H_α und H_γ finden wir nach der Formel von Cauchy $B = 0{,}66577$ und $A = 1{,}52878$, folglich das molekulare Brechungsvormögen

$$\frac{A-1}{d} P = \frac{0{,}52878}{1{,}5880} \cdot 296 = 98{,}56.$$

Die Theorie gibt für $C_{10}H_{16}Br_2$ 98,74.

Auf Grund dieser Daten erscheint das Dibromterpen als eine gesättigte Verbindung, und findet also eine directe Aufnahme von Br_2 durch das Terpen ohne vorläufige Isomerisirung mit Veränderung der Atomigkeit statt, wie dies bei der

Hydratation der Terpene der Fall ist, wo bekanntlich die Atomigkeit derselben sich verdoppelt.

Diese letztere Umwandlung gesehieht beim Sättigen des beschriebenen Terpens mit Chlorwasserstoff in alkoholischer Lösung. Hierbei wurde eine characteristische violettrothe Färbung, welche schliesslich in's Dunkelbraune überging, beobachtet. Das aus der Lösung durch Wasser ausgeschiedene Produkt schied Krystalle aus, doch gelang es dieselben nur nach dem Stehen der Substanz an der Luft von der Flüssigkeit zu trennen. Auf dem Filter gesammelt, ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt, schmolzen die Krystalle bei 50° und stellten characteristische, dem Dichlorhydrate eigenthümliche schuppenartige Krystalle mit Perlmutterglanz dar. Alle diese Merkmale weisen darauf hin, dass bei den Bedingungen der Hydratation, in alkoholischer Auflösung, das Rechtsterpen 2 Moleküle Chlorwasserstoff aufnimmt und folglich seine Atomigkeit verändert.

Das Verhalten des Terpens aus den Cedernadeln bei der Hydratation durch alkoholische Schwefelsäure ist dem von mir[1]) untersuchten Verhalten der Terpene aus dem russischen und französischen Terpentinöle vollkommen gleich. Nach achtzehntägiger Berührung waren circa $^3/_4$ des zur Anwendung gelangten Terpens in der alkoholischen Schwefelsäure aufgelöst. Das aus der Lösung mit Wasser ausgeschiedene Produkt wurde abermals in alkoholischer Schwefelsäure (1 Th. H_2SO_4 vom spec. Gewichte 1,64 in 2 Th. 90 procentigem Alkohol) zur Hälfte aufgelöst. Aus dieser Lösung wurde eine Substanz mit characteristischem Geruch und bitterem brennendem Geschmack mit der Drehung bei 100 Mm. $\alpha D = + 40{,}8$ ausgeschieden, welche sich mit alkoholischer Schwefelsäure mischt und den Siedepunkt über 210° besass — kurz alle Eigenschaften, welche das Hydrat des Rechtsterpens von der Zusammensetzung $C_{10}H_{16}H_2O$ besitzen muss, erkennen liess.

Auf Grundlage des über das Rechtsterpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder Gesagten müssen wir anerkennen, dass sich dieses Terpen von den Terpenen aus den Terpentinölen durch nichts unterscheidet. Die Drehungsgrösse dieses Terpens

[1]) Ber. **12**, 2354; **20**, 1956.

$[\alpha]D = +45{,}04^0$ übertrifft nicht nur die von mir für das durch Fractioniren aus dem französischen Terpentinöle ausgeschiedene Terpen erhaltene $[\alpha]D = -43{,}36^0$, sondern auch die von Bouchardat und Lafon[1]) für das aus dem nämlichen Terpentinöle nach 6 Monate langem Stehen desselben mit krystallisirter Essigsäure erhaltene Terpen gefundene $[\alpha]D = -44{,}95^0$. Setzt man das grössere Drehungsvermögen als Kriterium für höhere Grade der Homogenität, so muss man den Schluss ziehen, dass das beschriebene Rechtsterpen aus den Nadeln der sibirischen Ceder ein ziemlich homogenes Rechtsterpen darstellt. Hieraus muss bei dem heutigen Stand der Frage über die optische Isomerie, als Merkmal der optischen Homogenitat der eigentlichen Terpene, also mit dem Siedepunkt von circa 156°, ein grösreres spec. Drehungsvermögen als $[\alpha]D = +45^0$ gefolgert werden.

---

2. Untersuchung der Terpene des Oeles aus dem Tannenharze (Pinus Abies);

von

B. Kuriloff.

Als Material für diese Untersuchung dienten erstens 60 Grm. eines von Prof. F. Flawitzky durch Destillation mit Wasserdampf aus Tannenharz erhaltenen Oeles, und ausserdem noch 780 Grm. desselben noch unbehandelt gebliebenen Harzes.

Diese Quantität Harz gab, der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, 55 Grm. Oel (Ausbeute 7,8%). Im Ganzen standen mir somit 115 Grm. Oel zur Verfügung. Die Drehung der Polarisationsebene wurde in diesem sowohl, als auch in allen anderen Fällen mit dem Polaristrobometer von Wild bestimmt, wobei zur Beleuchtung eine mit schwefelsaurem Natrium gefärbte Flamme diente. Die Grösse der Drehungswinkel ist überall auf eine Röhrenlänge von 100 Mm. bezogen. Somit wurde der Drehungswinkel des Oeles:

[1]) Comp. rend. 102, 318—321.

$$\alpha D = -11{,}96^0$$

gefunden. Die Dichtigkeitsbestimmung ergab:

$$d_4^0 = 0{,}8875$$
$$\text{und } d_4^{20} = 0{,}8635.$$

Dieses Oel wurde, soweit es die geringe Menge desselben erlaubte, viele Mal systematisch mit dem Dephlegmator von Glinsky, zuletzt noch über metallischem Natrium fractionirt, wobei zwei Portionen, welche dem Siedepunkte nach dem Terpen und Isoterpen entsprachen, sich ausschieden.

Die niedere Portion, welche dem Terpen entsprach, siedete zwischen 152,5° — 153,5°, wobei ein benachbartes Thermometer 40° zeigte und das Quecksilber des Thermometers bis zu 10° im Dampf sich befand; daraus ergiebt sich als corrigirte Siedetemperatur bei 766 Mm. 155,9°.

0,1518 Grm. Substanz gaben bei der Analyse 0,49 Grm. CO_2 und 0,1611 Grm. H_2O.

		Theorie:	Gefunden:
C_{16}	120	88,24 %	88,03 %
H_{16}	16	11,76 „	11,79 „
	136	100,00 %	

Folglich enthielt, sowohl der Zusammensetzung nach, als auch dem Siedepunkte nach, die niedrigst siedende Portion das Terpen.

Bei der Prüfung des optischen Drehungsvermögens wurde im Mittel aus 10 Beobachtungen gefunden:

$$\alpha D = -2{,}64^0.$$

Bei der Dichtigkeitsbestimmung wurde erhalten:

	bei 0°	bei 20°
Gewicht der Substanz	2,6411	2,5917
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

daraus

$$d_4^0 = 0{,}8769$$
$$d_4^{20} = 0{,}8600.$$

Bei Zimmertemperatur mit gasförmigem HCl gesättigt, gab das Terpen einen krystallinischen Körper vom Schmelzpunkt 127°. Nach der Form der Krystalle, sowie nach dem Schmelzpunkte musste diese Säbstanz Monochlorhydrat sein, was auch die Analyse bestätigte.

0,2408 Grm. der Substanz gaben 0,1931 Grm. AgCl, d. h. 20,77% Cl, anstatt der theoretischen (in $C_{10}H_{16}HCl$) 20,58%.

Auf Grund dieser Daten erscheint es unzweifelhaft, dass der mehr flüchtige Theil des Oeles aus dem Tannenharze aus Terpen besteht.

Die Drehungsgrösse $\alpha D = -2{,}64$ ist zwar um 1° geringer als die von Prof. F. Flavitzky[1]) bei seiner vorläufigen Untersuchung dieses Terpens erhaltene, doch kann sie nicht als endgültig angesehen werden. Dem Gange der Ausscheidung des Terpens nach zu urtheilen, hätte man es mit einer bedeutend kleineren Drehung erhalten können, wenn nur eine grössere Menge des Materials vorhanden gewesen wäre.

Es muss daher angenommen werden, dass das beschriebene Terpen das unvollkommen ausgeschiedene, optisch inactive Isomere ist und dass die gefundene schwache Drehung durch die Beimischung höher siedender und eine bedentende linke Drehung besitzender Substanzen bedingt wird. Eine solche Erklärung steht auch mit den bei der Bestimmung der Brechungsindices erhaltenen Daten in vollkommener Uebereinstimmung.

Die dem Isoterpen entsprechende, dem Siedepunkte nach höhere Portion besass, nachdem sie, behufs Befreiung von sauerstoffhaltigen Beimengungen, viele Mal über metallisches Natrium destillirt war, den Siedepunkt 165°—169°, wobei ein benachbartes Thermometer 52° zeigte und das Quecksilber bis zu —10 in den Dämpfen war; somit ist die corrigirte Siedetemperatur 170,3° bei 748 Mm.

Bei der Analyse gaben 0,1044 Grm. der Substanz 0,3372 Grm. CO_2 und 0,1115 Grm. H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24%	88,09%
H_{16}	16	11,76 „	11,87 „
	136	100,00%	

Drehungswinkel der Polarisationsebene:

$$\alpha D = -18{,}3°.$$

Bei der Bestimmung der Dichtigkeit wurde erhalten:

[1]) Journ. Russ. Phys.-Chem. Ges. 1888, **20**, 658.

	Bei 0°.	Bei 20°.
Gewicht der Substanz	2,6373	2,6020
Gewicht des Wassers	3,0121	3,0083

woraus

$$d_4^0 = 0{,}8756$$
$$d_4^{20} = 0{,}8634.$$

Vergleicht man die physikalischen Eigenschaften der untersuchten Substanz mit denen von Atterberg[1]) und Tilden[2]) für das Silvestren beschriebenen:

	Silvestren von Atterberg	Silvestren von Tilden	Untersuchtes Produkt.
Siedepunkt bei	175°	171°	170°,3
Spec. Gewicht bei 10°	0,8612	0,8653(15°)?	0,8664
Drehung der Polarisationsebene	+ 19,5°	+ 17°	— 18,3°

so könnte man schliessen, dass die erhaltene Substanz das Silvestren ist. Diese Annahme erhält noch eine Stütze in dem für das Silvestren von Atterberg angegebenen characteristischen Geruch nach frischem Nadelholz, welcher bei der in Rede stehenden Substanz wirklich vor der Destillation derselben über metallischem Natrium vorhanden war. Es wurde jedoch bei der Einwirkung von gasförmigem HCl auf diese Substanz ein krystallinisches Produkt in Form von Perlmutterschuppen mit dem Schmelzpunkt des Dichlorhydrates des Terpens, 49,5°, und nicht 72°—73°, wie Atterberg für den Schmelzpunkt des Silvestrendichlorhydrats angibt, erhalten.

Bei der Analyse gaben 0,0735 Grm. Substanz 0,099 Grm. AgCl, d. h. 33,33% Cl, anstatt der für $C_{10}H_{18}2HCl$ berechneten 33,97% Cl.

Fasst man das Gesagte zusammen, so bleibt nur der Schluss übrig, dass die höhere Portion Isoterpen mit einer erheblichen Beimengung von Terpen, ähnlich dem, wie die Portion Terpen mit beigemischten Isoterpen, darstellte.

Die beschriebene unvollkommene Trennung der Terpene des Oeles aus dem Tannenharze konnte vorausgesehen werden, wenn man die Schwierigkeiten in Betracht zieht, welche sich der Trennung der Terpene von den Isoterpenen überhaupt entgegenstellen, worauf schon früher Prof. F. Flavitzky in

[1]) Ber. **10**, 1206.
[2]) Journ. Chem. Soc. **33**, 80.

seiner Untersuchung der Terpene des Citronenöles[1]) hingewiesen hat.

Nothwendige Bedingung für eine befriedigende Trennung der Terpene von den Isoterpenen durch das Fractioniren scheint unbedingt eine genügende Quantität des Ausgangsmaterials zu sein. Die 115 Gramm, welche mir zur Verfügung standen, reichten augenscheinlich nicht zur Lösung dieser Aufgabe aus. In Folge dessen wandte ich mich zu einem anderen, von Prof. Flawitzky aus dem käuflichen Tannenharze ausgeschiedenen Materiale, dessen grosse Menge eine vollkommenere Trennung des linken Isoterpens, als auch des noch interessanteren, bis jetzt noch nicht ausführlicher untersuchten optisch inactiven Terpens, auf welche beide schon die vorläufige Untersuchung hinwies, erlaubte.

Die von Prof. Flavitzky aus dem käuflichen Harze ausgeschiedenen 985 Grm. Oel besassen die Drehung $\alpha D = -9{,}8$ bei 17°. Gesetzt, die Dichtigkeit sei der des vorigen Oeles gleich, so erhalten wir:

$$\text{die spec. Drehung } \alpha D = \frac{\alpha D}{d_4^{17}} = \frac{9{,}8}{0{,}8654} = 11{,}3^{0}.$$

Die ganze in Arbeit genommene Menge wurde zuerst der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei 4 Portionen aufgefangen wurden, von denen die mit dem niedrigsten Siedepunkte das Drehungsvermögen $\alpha D = -8{,}96$, die mit dem höchsten $\alpha D = -19^{0}{,}3$ besassen und die im Destillirkolben zurückgebliebene Portion sich optisch inactiv erwies. Dies zeigte gleich die vollkommene Verschiedenheit der Bestandtheile des Oeles. Zur Ausscheidung der Terpene wurde ein mehr als 10maliges, systematisches Fractioniren mittelst Glinsky's Dephlegmator vorgenommen. Bei jedem neuen Fractioniren wurde eine Erniedrigung des Siedepunktes der niedrigeren Portion beobachtet, wobei sie mit einem immer kleineren Drehungsvermögen erhalten wurde, obgleich zu bemerken ist, dass die Verminderung der Drehungsgrösse immer schwächer wurde.

---

[1]) Ueber einige Eigenschaften der Terpene und ihre gegenseitigen Beziehungen. Kasan, 1880.

Um den Gang der Ausscheidung des niedriger siedenden Terpens zu zeigen, will ich einige Daten hinsichtlich der Drehungsgrössen der niederen Portionen anführen. Bei einer der ersten fractionirten Destillationen gab eine bis zu 158° aufgefangene Portion mit dem Drehungsvermögen $\alpha D = -5{,}1°$ bei der folgenden fractionirten Destillation eine Portion vom Siedepunkte bis zu 156° mit $\alpha D = -2{,}9°$, woraus also die Verkleinerung des Drehungswinkels durch eine einzige Destillation — 2,2° erreicht. Hingegen betrug die Differenz zwischen den Drehungswinkeln der niederen, durch zwei hintereinander folgende Destillationen erhaltenen Portionen bei der ferneren Ausscheidung nur 0,5° und sogar weniger.

Als etwa 400 Grm. mit dem Drehungsvermögen $\alpha D = -3°$ erhalten worden waren, wurde die ganze Quantität mit KOH, welches sich dabei braun färbte, erwärmt. Nach dem Filtriren wurde diese Portion über metallischem Natrium, dessen Wirkung jedoch nur unbedeutend war, destillirt. Auf das Neue fractionirt, gab die auf solche Weise entwässerte und von sauerstoffhaltigen Beimengungen befreite Substanz endlich eine Portion, die kein Drehungsvermögen, bei einer Länge der Röhre von 200 Mm., besass. Die inactive Substanz siedete bei 154°,7, wobei das Quecksilber des Thermometers sich in Dämpfen bis zu + 45 befand und ein benachbartes Thermometer 34° zeigte, woraus der corr. Siedepunkt 157° bei 760 Mm. berechnet wird.

Die Analyse der Substanz gab ein dem Terpen entsprechendes Resultat. 0,2437 Grm. gaben 0,7858 Grm. CO_2 und 0,2594 Grm. H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24 %	87,94 %
H_{16}	16	11,76 „	11,83 „
	136	100,00 %	

Bei der Dichtigkeitsbestimmung wurde gefunden:

	Bei 0°.	Bei 20°.
Gewicht des Terpens	2,6357	2,5879
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

wonach die Dichtigkeit, auf Wasser von 4° bezogen und auf den leeren Raum reducirt,

$$d_0^0 = 0{,}8750$$
$$d_4^{70} = 0{,}8588$$

ist.

Der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0° und 20° ist 0,00093.

Bei der Bestimmung der Brechungsindices bei 12° mit einem Prisma, dessen brechender Winkel 60°21′ war, wurden folgende Grössen gefunden:

	Minima.	Indices.
Na	34°55′	1,46973
Li	34°36′45″	1,46636
H_α	34°40′0″	1,46700
H_β	35°30′0″	1,47673
H_γ	36°0′30″	1,48263

Aus den Brechungsindices $H\alpha$ und $H\gamma$ erhalten wir nach der Formel von Cauchy den Dispersionscoëfficienten B = 0,52397 und den Brechungsindex für den Strahl mit der unendlichen Wellenlänge A = 1,45485. Hieraus ist das molekulare Brechungsvermögen:

$$P \cdot \frac{A-1}{d_4^{12}} = \frac{0{,}45485}{0{,}8653} \cdot 136 = 71{,}48.$$

Die Differenz zwischen der theoretischen und gefundenen Grösse:

$$71{,}48 - 69{,}24 = 2{,}24,$$

ist sehr nahezu 2, d. h. sie entspricht einer doppelten Bindung.

Gleichfalls erhalten wir nach der Formel von Lorenz:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{P}{d_4^{12}} = \frac{1{,}11659}{4{,}11659} \cdot \frac{136}{0{,}8653} = 42{,}63,$$

anstatt der theoretischen 40,62; die Differenz 2,01 ist der einer doppelten Bindung entsprechenden Zahl 1,59 nahezu gleich.

Die erhaltene Substanz gab, der Einwirkung gasförmigen Chlorwasserstoffes unterworfen, das Monochlorhydrat vom Schmelzpunkt 126,5°.

Bei der Analyse des letzteren wurden aus 0,3084 Grm. Substanz 0,2531 Grm. AgCl, d. h. 20,3% Cl, anstatt der theoretischen, in $C_{10}H_{16}HCl$ enthaltenen 20,58% erhalten.

Alle diese Daten zeigen unzweifelhaft, dass die erhaltene Substanz das optisch inactive Terpen darstellt, da alle beschriebenen Eigenschaften in den Grenzen des Beobachtungs-

fehlers mit den Eigenschaften des rechten und linken Terpens übereinstimmen. Zum Vergleich seien die Eigenschaften des rechten Terpens, wie sie von Prof. Flavitzky[1]) beschrieben wurden, angeführt:

	Inact. Terpen.	Rechtes Terpen $[\alpha]D = + 45{,}04°$.
Siedepunkt	157°	156,3°
Dichtigkeit bei 0°	0,8748	0,8746
Dichtigkeit bei 20°	0,8589	0,8585
Ausdehnungscoëfficient	0,00093	0,00094
$P.\frac{A-1}{d}$	71,48	71,55.

Behufs Ausscheidung des Isoterpens wurden die über 150° siedenden Portionen mehrere Mal mit dem Dephlegmator von Glinsky fractionirt, wobei hauptsächlich auf die Drehungsgrössen Acht gegeben wurde, da man mit deren Hilfe viel richtiger als auf Grund der Siedetemperaturen die Verschiedenheit und Aehnlichkeit der einander naheliegenden Portionen, wie es im vorliegenden Falle war, beobachten konnte. Auf solchem Wege wurde eine Portion von 172° bis 176° mit dem Drehungsvermögen — 39°,8, in der Menge von 25 Grm. erhalten, woraus nach einigen Destillationen über metallischem Natrium eine Substanz mit der Drehung $\alpha D = - 40{,}6°$ ausgeschieden wurde.

Bei der Analyse gaben 0,2298 Grm. Substanz 0,7405 Grm. CO_2 und 0,2475 Grm. H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24	86,08 %
H_{16}	16	11,76	11,97 „
	136	100,00	

Die Analyse wies auf die Gegenwart bedeutender sauerstoffhaltiger Beimengungen hin, desgleichen auch ein den Isoterpenen nicht eigenthümlicher Geschmack.

Augenscheinlich befanden wir uns hier in derselben Lage der schwierigen Ausscheidung des reinen Isoterpens, wie Prof. Flavitzky[2]) bei der Gewinnung des rechten und linken Isoterpens aus den entsprechenden Terpenhydraten.

---

[1]) Siehe vorige Abhandlung.

[2]) Bericht **20**, 1961.

In Anbetracht dessen wurde die von mir analysirte Substanz neuen Destillationen über metallischem Natrium unterworfen und ausserdem einige Male bis zu -30^0 abgekühlt, wobei sich dieselbe trübte und beim Stehen an den Wänden des Probierröhrchens eine feste Substanz in Form eines Anfluges ausschied.

Die höchste auf solche Weise gereinigte Portion siedete zwischen 172^0 und 174^0, wobei ein benachbartes Thermometer $+48^0$ zeigte und das Quecksilber bis zu -17^0 im Dampf war, woraus die Siedetemperatur sich zu $176{,}7^0$ bei 772 Mm. berechnet.

Bei der Analyse gaben 0,3008 Grm. Substanz 0,9685 Grm. CO_2 und 0,3205 Grm. H_2O.

		Berechnet:	Gefunden:
C_{10}	120	88,24	87,81 %
H_{16}	16	11,76	12,18 %
	136	100,00	

Bei der Dichtebestimmung wurde gefunden:

	Bei 0°.	Bei 20°.
Gewicht der Substanz	2,6140	2,5693
Gewicht des Wassers	3,0122	3,0083

wonach der Ausdehnungscoëfficient zwischen 0^0 und 20^0 0,00087 ist.

Die Drehung der Polarisationsebene wurde aus 10 Beobachtungen bei 14^0 gefunden:

$$\alpha D = -40{,}7^0,$$

wonach das spec. Drehungsvermögen:

$$[\alpha]D = \frac{-40{,}7}{0{,}8569} = -47^0{,}5 \text{ ist.}$$

Die Dampfdichtebestimmung in den Dämpfen von Benzoësäureäthyläther durch Verdrängen des Quecksilbers gab, auf Luft bezogen, 4,753 anstatt der, der Formel $C_{10}H_{16}$ entsprechenden Zahl 4,709.

Die Bestimmung der Brechungsindices gab folgende Grössen bei 13^0 und bei einem Winkel des Prismas von $60^0 51'$:

	Minima.	Indices.
Na	35°48′15″	1,48026
Li	35°27′45″	1,47631
$H\alpha$	35°31′0″	1,47693
$H\beta$	36°30′30″	1,48840
$H\gamma$	37°08′45″	1,49574.

Nach der zweigliedrigen Formel von Cauchy berechnen wir aus $H\alpha$ und $H\beta$:

$$B = 0{,}63057 \text{ und } A = 1{,}46231,$$

wonach das molekulare Brechungsvermögen nach der Formel von Gladstone:

$$P\,\frac{A-1}{d_4^{18}} = \frac{0{,}4625}{0{,}8580} \cdot 136 = 73{,}28 \text{ ist.}$$

Die Differenz zwischen der gefundenen und theoretischen Molekularbrechung:

$$73{,}28 - 69{,}24 = 4{,}04,$$

ist der zwei doppelten Bindungen entsprechenden Zahl 4 nahe.

Das nämliche Resultat erhalten wir aus den Lorenz'schen Formeln:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{P}{d_4^{18}} = 43{,}60, \text{ anstatt } 40{,}62.$$

Differenz 43,60—40, 62=2,98. Die zwei doppelten Bindungen entsprechende Differenz muss 2.1,59=3,18 sein. Also ist sie nur um 0,2 grösser als die von uns erhaltene.

Zur Darstellung der Chlorwasserstoffverbindung wurde das Isoterpen mit gasförmigem HCl gesättigt, wobei eine rothe Färbung, welche später in's Braune überging, beobachtet wurde; das erhaltene Produkt krystallisirte in der Kälte. Zwischen Fliesspapier ausgepresst, aus Spiritus umkrystallisirt und getrocknet, besass die Substanz den Schmelzpunkt 48,5°.

Bei der Analyse gaben 0,1419 Grm. Substanz 0,1914 Grm. AgCl, d. h. 33,37% Cl, anstatt der theoretischen in $C_{10}H_{16}2HCl$ enthaltenen 33,97%. Diese Substanz ist augenscheinlich Dichlorhydrat.

Somit ist, den physikalischen und chemischen Eigenschaften gemäss, der zweite Bestandtheil des Oeles aus dem Tannenharze das linke Isoterpen. Die ausgeschiedene Menge desselben beträgt nur ca. 2% der ganzen verwendeten Quantität des Oeles. Eine so geringe Ausbeute bei der beschriebenen Ausscheidung des linken Isoterpens weist auf die Unmöglichkeit hin, dasselbe bei einer geringen Menge des genommenen Oeles, wie dies bei der Untersuchung des Oeles aus dem von Prof. Flavitzky gesammelten Harze der Fall war, auszuscheiden.

Wenn wir die Eigenschaften des erhaltenen Isoterpens mit denen des von Prof. Flawitzky aus dem rechten Terpene des russischen Terpentinöles vermittelst der Hydratation und Dehydratation erhaltenen rechten Terpens vergleichen, so finden wir:

	Rechtes Isoterpen.	Linkes Isoterpen.
Siedepunkt	178,3°	176,7°
Spec. Drehungsvermögen	+57,6°	47,5°
Dichtigkeit bei 0°	0.8627	0,8627
Dichtigkeit bei 20°	0,8480	0,8529
Ausdehnungscoëfficient	0,00089	0,00087
$P\frac{A-1}{d}$	73,28	73,28.

Aus dieser Zusammenstellung wird klar, dass, das Drehungszeichen ausgenommen, beide Isoterpene ziemlich ähnlich hinsichtlich der Gleichartigkeit im Sinne der optischen Isomerie sein müssen. Demgemäss sind auch die übrigen Eigenschaften so, dass wir die auftretenden Differenzen durch die Unvollkommenheit der existirenden Methoden erklären können, besonders im vorliegenden Fall, wo wir es mit dem Oel aus dem Tannenharze zu thun haben. Die Auscheidung des Isoterpens aus demselben ist wegen des bedeutend geringeren Gehaltes an diesem Isomeren viel schwieriger, als aus dem Citronenöle.

Fasst man alles oben Gesagte zusammen, so kann die Frage wegen der Zusammensetzung des Oeles aus dem Tannenharze (Pinus abies) hinsichtlich der dasselbe zusammensetzenden Terpene, als beantwortet angesehen werden. Dieses Oel enthält ausser den von mir nicht untersuchten sauerstoffhaltigen Substanzen das inactive Terpen und das linke Isoterpen. Dieses letztere entspricht, der Drehungsgrösse nach, nicht dem optisch gleichartigen Isomeren.

Anleitung zu einer genauen und bequemen Dampfdichtebestimmungsmethode, auch unter stark vermindertem Druck;

von

C. Schall.

In neuester Zeit sind Ermittelungen von Gasvolumgewichten im luftverdünnten Raum weniger häufig, da bei genügender Löslichkeit der Versuchssubstanzen die Methoden von Raoult, Beckmann, Will und Bredig und anderen Forschern vorzuziehen sind. Ist aber die Aufnahmefähigkeit durch andere Verbindungen zu gering, und auch dieser Fall liegt zuweilen vor, so ist es immerhin vom Nutzen, ein leicht und rasch ausführbares Verfahren für oben genannten Zweck zu besitzen, welches genau und mit den einfachsten Hülfsmitteln eines Laboratoriums ausgeführt werden kann. Die nachfolgenden Zeilen sollen eine ausführlichere Anleitung zu einem solchen Verfahren bieten, als dies bisher (Ber. 23, 919, 1701) möglich war, da eine solche Anleitung, durch inzwischen gemachte Erfahrungen, als nothwendig erschien.

Zu der vorliegenden Dampfdichtebestimmung gehört zunächst: Chemisch reines Natriumcarbonat. Käufliches Bicarbonat wird mit einer kleinen Menge kalten destillirten Wassers zerrieben, vom Ungelösten filtrirt und dieses noch 2 — 3 Mal der gleichen Behandlung unterworfen. Man presst den Filterrückstand schliesslich ab, trocknet und glüht. Oder man leitet in eine concentrirte Sodalösung in der Kälte Kohlendioxyd ein, wäscht nach der Filtration des ausgeschiedenen Bicarbonats dieses gut mit destillirtem Wasser aus, trocknet und glüht. Das auf die eine oder andere Art dargestellte Natriumcarbonat ist sofort nach dem Glühen und Erkaltenlassen über conc. Schwefelsäure in ein Wägeröhrchen zu füllen. Man verschliesst dies luftdicht oder bewahrt es über conc. Schwefelsäure (nicht Chlorcalcium) auf. Es wird zweitens gebraucht: Verdünnte Schwefelsäure. Man vermischt ein Volum engl. Schwefelsäure (1,8 spec. Gew. ca.) mit 1 — 2 Volum Wasser.

Grundlagen des Verfahrens: Bewirkt man in einer auf gleichmässige Temperatur erhitzten Birne mit capillarem Theile und Manometer (von Zimmerwärme etwa) eine Gasentwicklung, so ist die erhaltene Drucksteigerung im erwähntem Apparate unabhängig von dem Ort in diesem, an welchem die Gasentwicklung stattfand und ist ferner der Grösse des entstehenden Volumens Gas oder Dampf genau proportional, wenn der Inhalt des vom Manometermetall abgeschlossenen Raumes als constant angesehen werden darf.[1])

Man kann daher die zur Dichteermittelung zu verwendende Substanz in der Birne selbst vergasen und die Kohlendioxydentbindung (durch Zersetzung von Natriumcarbonat mit verdünnter Schwefelsäure) im capillaren Birnentheil vornehmen.

Die erhaltenen Drucksteigerungen h für das Carbonat und h′ für die Substanz (d. h. die Differenz zwischen vermehrter und ursprünglicher Manometerpression), da sie, wie erwähnt, der Grösse des gebildeten Dampf- oder Gasvolumens proportional sind, geben, in die angewandten Gewichte g = Kohlendioxyd und g′ = Substanz dividirt, Werthe, welche sich wie die Schwere der Volumeneinheit gebildeten Gases oder Dampfes verhalten. Ist das Gewicht an Carbonat = G, so ist sofort ersichtlich, dass $g = G \frac{44}{106}$.

Das Gewichtsverhältniss der Volumeinheit von Dampf und Gas ist aber im vergleichbaren Zustande, also im zu besprechenden Fall das der Dichten beider. So wird das von Substanz zu Kohlendioxyd daher durch den Quotienten $\frac{g'}{h'} : \frac{g}{h}$ oder $\frac{g' \times h \times 106}{h' \times G \times 44}$ ausgedrückt.

Da nun die auf Luft bezogene Dichte des Kohlendioxyds = 1,528 gesetzt ist, so haben wir als Ermittelungsformel für die der Substanz = D:

$$D = \frac{g' \times h \times 106 \times 1{,}528}{h' \times G \times 44} = \frac{g' \times h \times 3{,}682}{h' \times G} \qquad (I).$$

und da ferner D × 28,87 = M dem Moleculargewicht:

$$M = \frac{g' \times h \times 106{,}3}{h' \times G} \qquad (II).$$

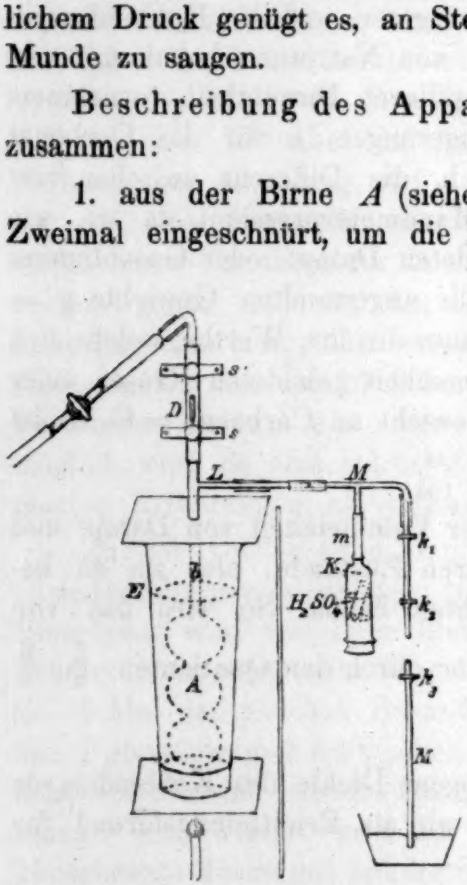
[1]) Den Beweis für diese Sätze findet man Ber. **23**, 919 u. 1701, sowie in daselbst citirten früheren Abhandlungen.

Bei gleichen Mengen an Substanz und Carbonat verschwinden g′ und G aus (II).

Grundlage des Verfahrens. Man zersetzt, nachdem der Apparat constante Temperatur angenommen, am besten 0,05—0,08 Grm. Carbonat bei etwa 3—400 Mm. Quecksilberdruck im capillaren Birnentheil und misst die Pressionszunahme h. Dann evacuirt man bis zu dem Drucke, unter welchem man die Substanz vergasen will, lässt dieselbe sich verflüchtigen und bestimmt h′. Alsdann berechnet man nach (I) oder (II). Für Dichtebestimmungen unter nahe gewöhnlichem Druck genügt es, an Stelle der Luftpumpe mit dem Munde zu saugen.

Beschreibung des Apparates[1]). Derselbe setzt sich zusammen:

1. aus der Birne *A* (siehe Figur). Inhalt = 150 Ccm. Zweimal eingeschnürt, um die Diffusion des Substanzdampfes nach dem Birnenhals zu verlangsamen. Ziemlich starkwandig. Auf dem Birnenhals *b* sitzt



2. ein Stück glatten, schwarzen Luftpumpenschlauches *D* mit 2 Klemmschrauben *s* und *s′* versehen. Die obere dient zum Abschluss des Apparates, die untere, um das Substanzröhrchen festzuhalten. Der Schlauch steht mit der Wasserstrahlpumpe (oder anderer Evacuirungsvorrichtung) durch eine nicht zu dünnwandige Kautschukröhre (am besten auch Luftpumpenschlauch) in Verbindung, in deren Mitte ein kurzes Glashahnrohr eingesetzt ist. Dasselbe hat nur den Zweck, das Vordringen von Wasser nach der

[1]) Derselbe kann in den Haupttheilen von J. Cramer, Glasbläser, Zürich bezogen werden.

Klemmschraube s' zu verhindern, und wird daher jedesmal geschlossen, ehe man die Pumpe abstellt, oder geöffnet, nachdem dieselbe in Arbeit gesetzt ist. An dem Seitenrohr *L* der Birne befindet sich

3. das Manometer *M*. *L* und *M* dürfen höchstens 3—4 Mm. inneren Durchmesser besitzen. Letzteres taucht in ein Gefäss mit etwas Quecksilber, deren Oberfläche 12—20 Qcm. mindestens betrage.

4. Das Glockenrohr *K* ist mittelst des nicht zu dünnwandigen Kautschukschlauches *m* an *M* befestigt. Es wird mit einem weichen Kautschuckpropfen verschlossen und dient zur Carbonatzersetzung.

Prüfung und Aufstellung des Apparates. Man prüft zunächst, ob das Substanzröhrchen durch *D* und *b* ohne Hinderniss zum Boden der Birne gelangt, den man im Nothfalle mit etwas Glaswolle oder Platinabfall bedecken kann. Da jedoch b nicht lang und das Substanzröhrchen klein, wird man dies wohl immer entbehrlich finden. Die Birne *A*, durch eine Stativklammer bei *L* gehalten, wird nun in ein hohes und enges Becherglas wie Fig. andeutet eingesetzt, auf dessen Boden sich 3—4 Cm. hoch die Heizflüssigkeit befindet. Die oberste Birnenkugel wird am besten 8—9 Cm. vom Rande des Becherglases abstehen, dessen Oeffnung mit einem Papp- oder Abestplattenstück bedeckt wird, durch welches der Birnenhals unterhalb *L* vermittelst Schlitzes hindurchgeht. Das Becherglas steht auf einem Drahtnetze oder Blech. Kocht die Heizflüssigkeit unter 200°, so ist ein Mantel um das Glas ganz überflüssig, bei Diphenylamin- oder Anthracenanwendung umwindet man es am besten mit Asbest und zwar bis zu der Stelle, wohin der Heizdampf reichen soll (in der Zeichnung punktirt bei *E*). Die Oberfläche der Birnenkugeln steht zweckmässig $^1/_2$ Cm. wenigstens von der Wandung des Becherglases ab[1]).

Ehe man den Schlauch *D* auf den Birnenhals aufsetzt, ziehe man die untere Klemmschraube so fest an, dass das Substanzröhrchen nicht durchfällt und doch zugleich keine Ab-

[1]) Die Anwendung von Dampfmänteln, nach V. Meyer, ist nicht ausgeschlossen.

schliessung stattfindet. Das Röhrchen entferne man zunächst und verbinde *D* vermittelst des bereits erwähnten Hahnrohres mit der Pumpe. Das Manometerrohr *M*, welches am besten aus Barometerglas anzufertigen ist, wird eingespannt und zugleich mittelst eines Stückchens innen und aussen mit Fett oder Vaselin eingeriebenen Brennerschlauches mit *L*, wie Fig. zeigt, so verbunden, dass das Glas von *L* und *M* sich berührt. Ueberbinden ist nicht nothwendig, wenn nur der Schlauch fest sitzt. Mittlerweile hat man in das Glockenrohr *K* das Röhrchen mit dem abgewogenen Carbonat eingeführt[1]) und alsdann mit dem Kautschukpfropf geschlossen. Mittelst eines capillaren Trichterrohres wird, wie in der Fig. angedeutet, verdünnte Schwefelsäure eingefüllt und dann der Schlauch *m* auf den engen, eingefetteten Ansatz von *K* gezogen, sowie mit dem anderen Ende in gleicher Weise an *M* befestigt. Dies geht leicht, ohne dass Säure zum Carbonat gelangt. Zuletzt stellen wir einen Papp- oder Holzschirm zwischen das Becherglas und *K*.

Man evacuirt nun bis zu der höchsten Verdünnung, die man erreichen will oder kann. Zur Ermittelung derselben ist es ausreichend, von dem ungefähren, mittleren Barometerstande des Ortes die gemessene Länge der Quecksilbersäule in *M* (auch nur angenähert zu kennen) abzuziehen. Die Kenntniss des Verdünnungsgrades, wie die oberflächliche der Heiztemperatur ist insofern nothwendig, als dadurch die Menge der anzuwendenden Substanz bedingt wird. Diese Menge darf aber, wegen der Kleinheit des angewandten Birnvolums (das sich eben deshalb bequem auf sehr hohe constante Hitzegrade bringen lässt), nicht über bestimmte Werthe hinausgehen, wenn die Resultate nicht unsicher werden sollen. Zur Bestimmung des anzuwendenden Gewichtes verfährt man folgendermassen:

Zunächst schliesst man nach erreichtem höchstem Stand des Metalles in *M* die obere Klemmschrauben *s* durch festes Anziehen und stellt die Pumpe ab. Bei genauer Befolgung der gegebenen Anordnung wird das Quecksilber in *M* unverrückt stehen bleiben, sobald der Apparat trocken ist und constante Zimmertemperatur besitzt. Sollte dennoch ein Sinken

[1]) Dasselbe sollte nicht unter 4—5 Mm. inneren Durchmesser besitzen und 3 Mm. ca. von der Glockenrohrwandung allseitig abstehen.

des Metalles in *M* eintreten, so liegt es an der Verbindung zwischen *M* und *L*, oder die Birne hat einen feinen Riss. Letzteres lässt sich sofort entdecken, wenn man sie mit dem Dampf der Heizflüssigkeit umgibt. Derselbe dringt dann in die Birne ein und condensirt sich innerhalb derselben in Tröpfchen, was man nach dem Erkaltenlassen erkennt. Die Verbindung zwischen *L* und *M* ist aber leicht vollkommen zu dichten[1]).

Ist Alles erreicht und kennt man den Kochpunkt unter Atmosphärendruck, sowie das niedrigste, mögliche Molekulargewicht der Verbindung, so ist die anzuwendende Heiztemperatur und Menge der Substanz nach folgender Regel zu bestimmen:

Bei 50 Mm. Druck in der Birne von 150 Ctm. Inhalt und

für 100° im Inneren derselben eine 30°—40° höher sied. Versuchssubstanz
„ 200° „ „ „ „ 40°—50° „ „ „
„ 300° „ „ „ „ 50°—60° „ „ „
„ 400° „ „ „ „ 60°—70° „ „ „

Für jede um 50 Mm. höhere Druckdifferenz verkleinert sich der Unterschied zwischen Kochpunkt von Substanz und Heizmittel um 10° ca. Ist zugleich das niedrigste mögliche Molekulargewicht:

1. kleiner als 60, so ist allerhöchstens 0,004—0,005 Grm. Substanz anwendbar.

2. zwischen 60—120, so ist allerhöchstens 0,005—0,01 Grm. Substanz anwendbar;

3. zwischen 120—300, so ist allerhöchstens 0,01—0,02 Grm. Substanz anwendbar u. s. w[2]).

Ist die Druckdifferenz 100 Mm. statt 50 Mm., so verdoppelt, für 150 Mm. verdreifacht sich das Substanzgewicht u. s. w. Ueber 0,03—0,04 Grm. Substanz ist es jedoch kaum nöthig zu gehen. Alle die gegebenen Regeln gelten natürlich nur

---

[1]) Der Verschluss mit Luftpumpenschlauch bei *D* hat mir nie Mängel gezeigt. Risse an *L* und *M* kommen wohl kaum vor.

[2]) Ist g das Substanzgewicht, T = Heiztemperatur in °C, p = Druck in der Birne, *M* das zu erwartende Molekulargewicht, so ist das Volum der vergasten Substanz $= \frac{g \times [T + 273] \times 62100}{M \times g}$, das nicht über $^2/_3$ des Verdampfungsraumes anfüllen soll.

angenähert, auch ist die Temperatur im Birneninneren oft etwas niedriger als der Kochpunkt des Heizmittels.

Kennt man den der Versuchssubstanz nicht, so füllt man eine kleine Menge, etwa eine Messerspitze voll, in ein an einem Ende zugeschmolzenes, enges Röhrchen und verbindet die Oeffnung desselben an Stelle der Glockenröhre *K* mit dem Manometer *M*. Man evacuirt bis zu 50 Mm. Druck und schiebt alsdann Reagensröhrchen mit Wasser, Amylalkohol, Cumol, Anilin, Naphtalin, Benzoësäure, Diphenylamin, Anthracen, Schwefel nacheinander, z. Th. damit gefüllt, über das an *M* befestigte Röhrchen, indem man in den Dämpfen dieser Substanzen (bei 100°, 130°, 160°, 180°, 218°, 250°, 300°, 360°, 445° ca. siedend) dasselbe erhitzt. Man sieht dann leicht, bei welchem Heizmittel ein Aufwallen und rasche Verdampfung stattfindet, und erkennt unschwer Zersetzung durch nachherige Prüfung des Röhrcheninhaltes (bezw. Schmelzpunkt, Reactionen etc.). Bei sehr hochsiedenden Substanzen, deren Dichte zu bestimmen ist, kann man den Druck in der Birne bis auf 20 Mm. erniedrigen. Es lässt sich dann noch 150°—110° unter dem Kochpunkt die Vergasung vornehmen. So z. B. gelang die Dichteermittelung des bei 600° ca. siedenden Zinnchlorürs im Schwefeldampf[1]). Als höchste ausreichende Hitztemperatur ist wohl die der Dämpfe des von V. Meyer empfohlenen Phosphorpentasulfids anzusehen. Das Gasvolumgewicht bei 600°—700° kochender Verbindungen ist zweifellos mit diesem Hilfsmittel bestimmbar. Bei dem Minimum von 200 als Mol. Gew. nimmt man dann für 20 Mm. Druck am besten kleinere Birnen von 100 Ccm. Inhalt[2]) und metallene Dampfmäntel, sowie nicht mehr als 0,005 Grm. Substanz. Die Resultate sind trotzdem genügend genau.

Auf Grund der gemachten Angaben wird man über die abzuwiegende Substanzmenge nicht mehr im Zweifel sein, sowie über die Wahl von Heizmittel und Verdünnungsgrad. Man schreitet demnach, indem man das Substanzröhrchen bei *D* einsetzt[3]) und *K* wieder anbringt, zur

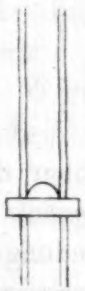
---

[1]) Für Schwefeldampf werden manche einen Dampfmantel statt eines Becherglases vorziehen.

[2]) Aus schwerer schmelzbarem Glase.

[3]) Man achte darauf, dass es nicht mit Fett in Berührung kommt.

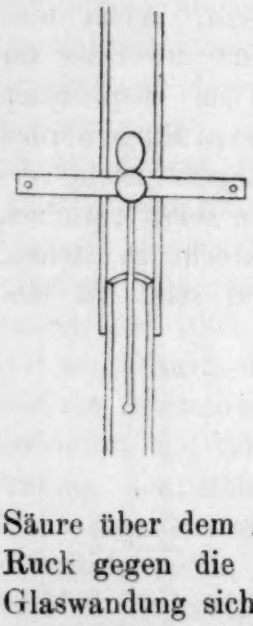
Ausführung der Dichtebestimmung. Man evacuirt zunächst auf 300—400 Mm. Druck ca. und schliesst die obere Klemmschraube. Alsdann stellt man den dritten der vier über *M* gezogenen Kautschukringe[1]) (k_3) ein, indem man seinen oberen Rand mit dem des Quecksilbers am Glas zur Deckung bringt, wie Fig. zeigt. So lässt sich am bequemsten eine minimale Senkung entdecken. Die erwähnten Ringe werden eventuell durch Bestreichung mit Fett genügend leicht verschiebbar gemacht, doch dürfen sie nicht von selbst rutschen. Das Manometer braucht nicht genau senkrecht zu stehen, muss aber fest und unverrückbar eingespannt sein. Ist eingestellt, so bewirkt man die Erhitzung der Birne, indem man die Heizsubstanz in das Kochen bringt und durch Brennerregulirung die Dämpfe nicht viel über die punktirte Linie *E* der Fig. steigen lässt[2]). Ob die Birne selbst richtig geheitzt ist, erkennt man, indem eine Thermometerkugel zwischen Becherglas und Birnenhalswandung gerade über der obersten Birnenkugel eingebracht wird. Mehr als 10°—12° unter dem Kochpunkt der Heizsubstanz sollte es keinesfalls zeigen. Nunmehr sinkt das Quecksilber in *M* unter k_3 und stellt sich schliesslich von Neuem ein. Man evacuirt wiederum bis zu 300—400 Mm. Druck ca. und markirt mit k_3. Es kommt zuweilen vor, dass, trotzdem der Apparat bei der Prüfung als dicht befunden wurde, dennoch bei der Erhitzung der Quecksilberstand nicht stabil werden will. Dann liegt die Ursache darin, dass die Substanz im Röhrchen bei *D* Dämpfe aussendet. In diesem Falle muss man sie in ein möglichst damit gefülltes Schwanzkügelchen einschmelzen. Dieses klemmt man, wie Fig. zeigt, mit dem Schwanz, resp. capillaren Theil ganz lose in die untere Klemmschraube *s* ein und zwar so, dass ein Theil der Capillare in den Birnenhals hineinragt. Durch Biegung des



[1]) Mit dem Federmesser aus entsprechend weiten Gummischläuchen zu schneiden.

[2]) Der Heizdampf braucht oft nur bis zur 2. Einschnürung (von unten an) zu steigen, falls das in der Birne entwickelte Gasvolum genügend klein ist (S. 139. Anmerkung).

Schlauches bei *D* erfolgt Abbrechen des Schwanzes, worauf durch sofortiges Lüften der Klemmschraube Fallenlassen erfolgt.



Weniger sicher, aber oft nicht umgehbar, ist es, das möglichst ohne Luftblase gefüllte Kügelchen unversehrt durch Lüften der Schraube fallen zu lassen, damit die Ausdehnung des Inhaltes dasselbe zersprenge.

Steht das Quecksilber constant bei k_3, so ergreift man das Zersetzungsgefäss *K* mit Daumen und Zeigefinger zwischen Kautschukpfropf und Glaswandung und bringt es in überwagrechte Stellung, so dass die Säure das Glas entlang nach *L* zu fliesst, ohne dass das Carbonat enthaltende Gefäss mitrutscht. Dies geht ganz gut. Ist der grösste Theil der Säure über dem Röhrchen, so gibt man einen kurzen, schnellen Ruck gegen die frühere Lage, so dass die Säure von der Glaswandung sich ablöst und zu dem Carbonat gelangt. Die nun beginnende Zersetzung unterstützt man durch entsprechendes Schütteln, wiederholt nöthigenfalls die beschriebene Manipulation, um noch mehr Säure zum Carbonat zu bringen, bis zuletzt im Zersetzungsgefäss keine Glasblase und nichts Festes mehr vorhanden ist auch bei weiterem Schütteln das Quecksilber nicht mehr sinkt.

Alsdann markirt man mit dem Ring k_4 und misst mit irgend einem Massstab die Distanz zwischen den obersten Rändern von k_3 und k_4. Diese Distanz, in irgend einer Einheit ausgedrückt, stellt den Werth von h in den Gleichungen (I) und (II) vor.

Nunmehr wird die oberste Klemmschraube geöffnet und man lässt die Pumpe arbeiten bis zur Erreichung des Druckes, unter dem man die Substanz vergasen will. Man schliesst alsdann wieder, markirt mit k_1 den Quecksilberstand und lässt durch Oeffnen der unteren Klemmschraube *s'* das Substanzröhrchen fallen. Ohne sich um die Bewegung des Quecksilbers bei dem Falle zu kümmern, wartet man, bis nach einiger Zeit die Verflüchtigung eintritt und das Quecksilber rasch sinkt.

Sobald es wiederum constant einsteht[1]) (meistens ist das Leerwerden des Röhrchens zu beobachten), stellt man den letzten Ring k_2 ein und misst abermals die Distanz zwischen den obersten Rändern von k_1 und k_2 und zwar mit demselben Masstabe wie bei k_3 und k_4.

So wird der Werth von h′ erhalten. Damit sind alle Daten zur Berechnung der Dichte nach (I) oder des Mol. Gew. nach (II) vorhanden. Hierauf lässt man durch vorsichtige Lüftung des Kautschukpfropfens bei K die Luft wieder in den Apparat eintreten.

Erfolgt die Carbonatzersetzung unter demselben Drucke wie die Substanzverflüchtigung, so reicht man mit drei, sogar zwei Kautschuckringen aus, indem k_3 den Metallstand zu Beginn der Zersetznng, wie die Vergasung markirt. Alsdann geben Formel (I) und (II) (S. 135) so genaue Werthe, wie nur irgend eine der häufiger ausgeführten Dichtebestimmungsmethoden.

Geht aber die Kohlendioxydentwicklung unter stärkerer Pression als die Substanzverdampfung vor sich, so ist eine unbedeutende Correction anzubringen, um ganz genaue Werthe zu erhalten. Die Carbonatzerlegung muss bei 20 Mm. Druck z. B. sehr vorsichtig geleitet werden, um ein zu starkes Aufschäumen zu vermeiden, während sie bei 300—400 Mm. Quecksilberstand sich rasch und bequem ausführen lässt. Auch bei 50 Mm. Druck ist sie gut vollziehbar[2]). Im Fall nun der Nothwendigkeit einer Correction, wenn Dc die verbesserte, D die nach (I) berechnete Dichte ist, hat man:

$$Dc = D\left[1 + \frac{\frac{l r^2 \pi}{273}}{V\left(\frac{273}{273 + T}\right) + v}\right].$$

wo l der Abstand zwischen k_1 und k_3 in Ctm., r der Halbmesser der inneren Oeffnung des Manometerrohres in Ctm., π die bekannte Zahl 3,14..., V das Volumen der Birne in Cctm., T die Heitztemperatur in Celsiusgraden, v das Volumen des capillaren Birnentheiles bis k_1 in Cctm. V, v und T brauchen nur ganz annähernd bekannt zu sein.

[1]) Sollte dies nicht eintreten, so war die Heiztemperatur zu niedrig oder der Druck zu hoch.

[2]) Diesen Druck empfiehlt es sich durchschnittlich zur Substanzvergasung anzuwenden, um die Correction zu umgehen.

Handelt es sich um Dichtebestimmungen im indifferenten Gas, so leitet man dasselbe, nach Aufstellung des Apparates wie beschrieben, und bevor man das Substanzröhrchen einbringt, vermittelst eines durch Schlauch *D* bis zum Birnenboden reichenden dünnen Glasrohres ein. Die verdrängte Luft entweicht durch *M* und das Quecksilber, in welches *M* eintaucht, wenn das Einleitungsrohr vermittelst Erweiterung sich fest an die obere Oeffnung von *D* anschliesst. Ist alle Luft verdrängt, so zieht man das Zuführungsrohr heraus, führt rasch die Substanz ein, setzt das mit dem zur Pumpe führenden Schlauch verbundene Knierohr ein und evacuirt. Hierauf Carbonatzersetzung etc.

Damit wären wohl alle, zur Zeit vorkommenden Modificationen von Dichtebestimmungen erschöpft. Als Beispiel für die Berechnung diene: 0,05 Grm. Soda ergaben für h den Werth von 200 Mm., 0,02 Grm. Substanz für h′ einen von 100 Mm.

Dann ist die auf Luft bezogene Dichte:

$$= D\,\frac{0{,}02 \times 200}{0{,}05 \times 100} \times 3{,}682 = \underline{2{,}946}$$

Die Entfernung k_1 bis k_3 betrug 15 Cm., der Radius r = 0,15 Cm., V = 150 Ccm., v = 10 Ccm., T = 250°. Dann ist:

$$Dc = D\left(1 + \frac{15 \times 0{,}022 \times 3{,}15}{150\left(\frac{273}{523}\right) + 10}\right) = D \times 1{,}013 = \underline{2{,}984.}$$

Zürich, im December 1892.

Untersuchungen
aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

XCIX. Die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe[1]);

von

C. Willgerodt.

Bereits im Jahre 1890 (dies. Journ. [2] **42**, 49) veröffentlichte ich meine Ansichten und Erfahrungen über die Reduction einiger Nitrokörper; ich behielt mir am Schlusse jener Abhandlung eine weitere Klarlegung der ersten Reductionsprocesse der Nitrogruppe vor.

Meine Auffassung über die in Rede stehenden chemischen Vorgänge gelangte alsdann zur weiteren Kenntniss der Fachgenossen durch einen Vortrag, den ich über dieselben auf der

---

[1]) Zur Characteristik der Redaction der Ber. d. d. chem. Ges. zu Berlin bringe ich hiermit deren mir gemachte Mittheilung zur Kenntniss, „dass nach Ansicht der Publicationscommission obige Abhandlung erst zur Veröffentlichung in den „Berichten" gelangen könne, nachdem ich die analytischen Belege eingefügt habe."

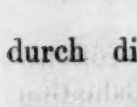
Diese Ansicht der betreffenden Publicationscommission wird in's rechte Licht gestellt, wenn ich darauf hinweise, dass analytische Belege für Verbindungen der ersten Reductionsstufen ebensowohl in diesem „Journal" als auch in den „Berichten" selbst gegeben sind. Die Analyse für das Dihydro-p-dinitroazobenzol ist im „Journal" Bd. **42**, S. 52 publicirt. Analysen für wahre Nitrosoverbindungen befinden sich sehr zahlreich gedruckt vor; siehe Journal **37**, 356; **40**, 253, 255, 266; **43**, 487, 488, 489, 491; **44**, 68, 70, 73; 453, 454, 458, 459 etc. etc.

Analytische Belege für das Dinitrophenylenhydroxlamin sind verzeichnet in den Berichten **1891**, 594 und überdies in der vorliegenden Abhandlung (siehe die Anilin- und p-Toluidinverbindung des Dinitrophenylenhydroxylamins). V. Meyer und Hoffmann veröffentlichten die Analysen für die von ihnen aufgefundenen Alkylhydroxylamine der Fettreihe im 19. Heft der Ber. **1891**.

Analysen zur Bestätigung dafür, dass Condensationsproducte der 2. Reductionsstufe der Nitrogruppe existiren, sind zu finden in dies. Journ **44**, 53 und 54.

Nach diesen vielen von mir gegebenen analytischen Belegen, die ebensowohl für das Vorhandensein, als auch für die auf einander folgende Entstehung der Producte der ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe sprechen, bin ich doch gewiss dazu berechtigt, dass ich am Schlusse meiner Abhandlung die gewählten

Naturforscherversammlung zu Bremen[1]) hielt. Seit jener Zeit habe ich die mir gestellte Aufgabe zu lösen gesucht, und ich bin nunmehr zu folgenden theoretischen und praktischen Resultaten gelangt:

1. Körper der ersten Reductionsstufe der Nitroverbindungen sind entweder Dihydronitroverbindungen, ausgezeichnet durch die Gruppe  , und die von ihnen derivirenden wahren Nitrosokörper, in welchen die Gruppe $\leftarrow N=O$ direct an Kohlenstoff gelagert ist, oder es sind Condensationsprodukte, die in der Weise durch Reduction zweier nitrirter

---

Arbeitsmethoden klarlege, und dass ich darauf hinweise, wie weit meine Arbeiten bis jetzt gediehen sind. Es war dies zum Schutze meiner ausgeführten Versuche um so dringender nöthig, als sich V. Meyer und Hoffmann mit dem gleichen Gegenstande beschäftigen, ohne von den von mir bereits gedruckten Schriften über die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe Notiz zu nehmen.

Durch die Zurücksendung meiner Abhandlung von Berlin aus dürfte der Druck derselben um Wochen verzögert werden; eine Schädigung meinerseits ist somit zweifellos.

Und nun frage ich: Entsprang die Handlungsweise des Redacteurs und der Publikationscommission der Ber., meine Arbeit zurückzusenden, um die analytischen Belege einzufügen, aus Literaturunkenntniss oder aus einem anderen Grunde?

Es liegt augenblicklich nicht in meiner Absicht, die wahren Gründe zu erforschen, die den Redacteur der Ber. veranlassen, nicht nur meine, sondern auch bestimmte andere Abhandlungen fast ausnahmslos der Publicationscommission zur Begutachtung vorzulegen, während eine Reihe wirklich der Correctur bedürftige Aufsätze anstandslos in den Ber. veröffentlicht werden. Soviel ist aber sicher, dass die Mitglieder d. d. chem. Ges. ihrem Redacteur und ihrer Publicationscommission so lange schutzlos gegenüber stehen werden, so lange „der Redacteur der Ber. ermächtigt ist, jede Discussion mit den Autoren über die Gründe, welche die Commission zur Zurückweisung irgend einer Abhandlung bestimmt haben, abzulehnen.“ Erst dann, wenn diese die Redaction schützende Decke, unter der Redacteur und Commission verstecken zu spielen vermögen, weggezogen wird, werde ich und gewiss auch andere Mitglieder jener Gesellschaft zu der beruhigenden Ueberzeugung gelangen, dass uns von einem besoldeten Beamten unserer Berichte kein Unbill zugefügt werden kann.

[1]) Verhandlung d. G. D. Naturforscher und Aerzte. Bremen 1890 S. 57 u. 58.

Moleküle entstehen, dass sich die Stickstoffatome zweier Nitrogruppen ohne directe Wasserstoffaufnahme vereinigen; eine solche Verankerung der Moleküle ist bei einfacher Hydroxylirung der Nitrogruppen denkbar, sie würde verlaufen nach folgender Gleichung:

$$\leftarrow NO_2 + H_2 + \leftarrow NO_2 = \leftarrow N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}\ N\begin{matrix}\diagup\!\!\!\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix}\rightarrow .$$

2. Auch die Verbindungen der zweiten Reductionsstufe können einfacher und condensirter Art sein. Die einfachen normalen Gebilde der zweiten Reductionsstufe der Nitrogruppe sind die Tetrahydronitroverbindungen, cheracterisirt durch die Gruppe $\leftarrow N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OH\end{matrix}\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown H\end{matrix}$, die durch Abspaltung von Wasser nur in die Radikale $\leftarrow N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown OH\end{matrix}$ oder $\leftarrow N\begin{matrix}\diagup H \\ \diagdown H\end{matrix}\!\!=\!\!=O$ überzugehen vermag. Bislang sind von diesen Abkömmlingen nur die Hydroxylamine bekannt geworden und es ist somit nicht unwahrscheinlich, dass die zweite Gruppe — wenn sie überhaupt entsteht — so labil ist, dass sie in die erste übergeht. Die Condensationsprodukte der zweiten Reductionsstufe von Nitroverbindungen sind in der ersten, oben von mir citirten Schrift S. 53, 54 u. 56 besprochen worden.

Von Dihydronitroverbindungen ist bis jetzt mit Sicherheit nur das Dihydro-p-dinitroazobenzol bekannt geworden. Der Beweis dafür, dass sich aromatische Nitroverbindungen durch vorsichtige Reduction in Hydroxylaminderivate überführen lassen, wurde von mir durch die Darstellung des (4,6)-Dinitro-(1,2)-phenylenhydroxylamins der Formel $C_6H_2\underset{4,6}{(NO_2)_2}\underset{1,2}{(NOH)}$ geliefert. Es ist dies jene Verbindung, die ich bei ihrer Entdeckung als Dinitrosonitrophenol[1]) angesprochen habe. Ein genaueres Studium dieser Substanz führte indessen bald zu der Erkenntniss, dass sie kein dinitrosirtes Phenol sein konnte, dass sie vielmehr einem demselben isomeren Hydroxylaminabkömmlinge entspricht.

[1]) Ber. 1891, S. 592.

Verwendet man zur Darstellung des Dinitrophenylenhydroxylamins je 10 Grm. Pikrylchlorid, so erhält man, wenn man letzteres mit 13,4 Grm. Jodkalium, gelöst in Eisessig, 6 Stunden lang kocht, eine Ausbeute von 54% des Oxims, während die Theorie 79,55% verlangt. Als Nebenprodukte wurden nunmehr mit Sicherheit erkannt: Chlorkalium, Jod und pikrinsaures Kalium. Das letztere scheidet sich bei bestimmter Concentration der Mutterlaugen beim Abkühlen in langen Nadeln oder Prismen aus, die durch einen prachtvollen blauvioletten Flächenschimmer ausgezeichnet sind. Durch Extrahiren mit Aether lassen sich diese Krystalle vollständig vom anhängenden Dinitrophenylenhydroxylamin befreien, und sobald dies geschehen ist, geben sie mit Laugen keine rothe, sondern eine gelbe Lösung. Zersetzt man das gereinigte Salz mit verdünnter Schwefelsäure in der Hitze, so krystallisiren aus der sauren Lösung die characteristischen langen Prismen der Pikrinsäure; dieselben reagiren sauer, schmelzen bei 122° und liefern ein Naphtalinadditionsprodukt, dessen Schmelzpunkt bei 149° liegt.

Das Dinitrophenylenhydroxylamin ist gegen Säuren und Säurechloride äusserst beständig; so kann man dasselbe mit Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid und Salzsäure kochen, ohne dass es Umsetzung erleidet; mit engl. Schwefelsäure bis zum Kochen erhitzt und darauf mit Wasser versetzt, scheidet es sich unverändert in schönen, weissen Krystallen aus der verdünnten Schwefelsäure aus.

Ganz anders dagegen verhält es sich gegen Alkalien in irgend einer Lösung.

Bei einem Versuche, das Kaliumsalz in alkoholischer Lösung darzustellen, machte ich zuerst durch den Geruch die Beobachtung, dass sich mein vermeintliches Dinitrosonitrophenol unter Bildung eines Aethylamins[1]) umsetzt. Beim Erhitzen mit wässeriger Kalilauge tritt starke Ammoniakentwicklung auf. Das Auftreten dieser Basen konnte nur durch secundäre Umsetzung bedingt sein, da es ausgeschlossen war, dass in der neuen Verbindung das s-Dinitranilin vorlag. Gegen

[2]) Ob in der entstehenden Base Triäthylamin vorliegt, ist noch nicht festgestellt worden.

eine solche Annahme sprachen die vorliegenden Analysen, ganz besonders aber auch der Character der Substanz, sowie die Beweglichkeit derjenigen Gruppe, die das Ammoniak bei der Behandlung mit Kalilauge lieferte; diese Gruppe konnte nur ein Hydroxylaminradikal sein.

Beim Kochen mit wässrigen Laugen wird somit aus dem Körper zunächst Hydroxylamin freigemacht und dieses zerfällt darauf erst in Ammoniak, Wasser und Stickstoff. Dass die in Rede stehende Substanz kein Dinitrosonitrophenol, sondern das demselben isomere Dinitrophenylenhydroxylamin ist, wurde schliesslich dadurch bewiesen, dass dieselbe mit Fehling'scher Lösung gekocht wurde. Bei dieser Operation wurde gedachte Lösung rasch reducirt und es schied sich rothes Kupferoxydul in beträchtlicher Menge aus.

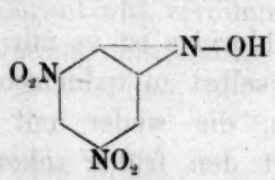
Dass endlich dem Hydroxylaminderivat die Structurformel $C_6H_2\overset{4,6}{(NO_2)_2}\overset{1,2}{(NOH)}$ zukommen wird, ist aus dem Grunde höchstwahrscheinlich, weil sich das Hydroxylamin so leicht abspalten lässt. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, dass die Stellung der beiden Nitrogruppen zum Oximid einmal eine o-p-Stellung ist; gerade diese Position der Nitrogruppen übt die grösseste lockernde Macht auf die in 1 stehenden Substituenten aus.

Die Processe, die sich vollziehen, sobald man Pikrylchlorid mit Jodkalium in Eisessig kocht, verlaufen somit nach folgenden Gleichungen:

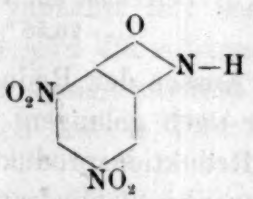
1. $C_6H_2(NO_2)_2Cl(NO_2) + 4HJ = C_6H_2(NO_2)_2Cl \cdot N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} + H_2O + 4J$ und

2. $C_6H_2(NO_2)_2Cl \cdot N\begin{matrix}H\\OH\end{matrix} = C_6H_4(NO_2)_2(NOH) + HCl.$

Es wäre indessen auch möglich, wenngleich nicht wahrscheinlich, dass das bewegliche Chloratom das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe abspaltete; sicherlich kommen aber wohl nur die folgenden beiden Structurformeln für das Hydroxylaminderivat in Betracht:



und



Das Dinitrophenylenhydroxylamin bildet ein sehr schönes Ammoniaksalz mit grünem, fuchsinartigem Schimmer; man erhält dasselbe dadurch, dass man das Ausgangsmaterial in Aether auflöst und Ammoniakgas in die Lösung einleitet. Beim Auflösen des Ammoniaksalzes in Wasser zeigt sich stets, dass dasselbe nicht einheitlich ist; der in kaltem Wasser fast unlösliche Theil besteht aus Dinitrophenylenhydroxylamin, das beim Fällen des Salzes in ätherischer Lösung eingeschlossen und mit niedergerissen wird.

Das Silber- und Bleisalz wurden durch doppelte Umsetzung aus dem Ammoniaksalz dargestellt; versetzt man wässrige Lösungen des letzteren mit Silber- und Bleinitratlösungen, so fallen die orangerothen Salze dieser Schwermetalle aus. Im trockenen Zustande sind dieselben beständig gegen Luft und Licht. Das Silbersalz explodirt sehr heftig unter Feuererscheinung, sobald man es mit rauchender Salpetersäure übergiesst; das Bleisalz verpufft, wenn man es mit engl. Schwefelsäure abzuglühen sucht; es kann also auf diesem Wege nicht analysirt werden.

Mit Anilin geht das Dinitrophenylenhydroxylamin eine additionelle Verbindung ein, die in sehr schönen rothen Prismen oder Nadeln krystallisirt; ihr Schmelzpunkt liegt bei 125°—126°. An der Luft ausgebreitet, verlirt das Additionsprodukt nach und nach das Anilin, dasselbe verflüchtigt sich rasch bei einer Temperatur von 90°—100°. Diese Zersetzlichkeit wurde zur quantitativen Bestimmung der Substanz verwendet:

Berechnet auf $C_6H_3N_3O_5$, $C_6H_5NH_2$:	Gefunden:
32,07 % Anilin.	32,14 % Anilin.

Die p-Toluidinverbindung krystallisirt in dunkel blaubraunen Nadeln, die schon bei 101°—102° schmelzen. Die Analyse ergab Zahlen, die für die Formel $(C_6H_3N_3O_5)_3(C_6H_4CH_3NH_2)_2$ sprechen:

Berechnet auf vorstehende Formel:	Gefunden:
26,58 % Toluidin.	26,5 % Toluidin.

Ausser der Reduction des Pikrylchlorides ist es mir nunmehr auch gelungen, die Pikrinsäure selbst zu reduciren und zu Reduktionsprodukten zu gelangen, die weder mit dem Dinitrophenylenhydroxylamin noch mit den früher schon be-

kannt gewordenen reducirten Abkömmlingen der Pikrinsäure übereinstimmen.

Sehr interessant ist überdies die Reduction des α-Nitronaphtalins mit Jodkalium und Ameisensäure, gelöst in Eisessig, in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von 230°—270°. Die Ameisensäure geht bei dem sich vollziehenden Processe in Kohlensäure über; letztere veranlasst einen so starken Druck, dass beim Oeffnen der Röhren der grösste Theil der Flüssigkeit herausgeschleudert wird; aus diesem Grunde ist es nöthig, die Capillare einer Röhre nach dem Aufblasen in der Flamme sofort in den Hals einer grösseren Flasche zu schieben. Das erhaltene Reductionsprodukt ist fast weiss, sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 130°; da es sehr schwierig ist, dasselbe von dem anhängenden α-Nitronaphtalin zu trennen, so konnte es noch nicht rein erhalten und darum auch noch nicht analysirt werden.

Da Fehling'sche Lösung von dieser Substanz nicht reducirt wird, so ist es höchst wahrscheinlich, dass in derselben ein neues Nitrosonaphtalin vorliegt.

m-Dinitrobenzol liefert, mit Jodkalium und Eisessig in Röhren auf 200° erhitzt, einen Körper, der bei 147° schmilzt; derselbe krystallisirt aus Eisessig in gedrungenen, kurzen, orangefarbigen Nadeln, die sich beim Erwärmen in rauchender Salzsäure lösen. Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass man das entstandene Produkt als p-Nitranilin anzusprechen hat. Die Umlagerung der Substituenten bei der gegebenen hohen Temperatur ist nicht auffallend; schon Lermontow[1]) bewies, dass das aus dem m-Nitranilin entstehende Hydrazoanilin beim Erhitzen mit Schwefelammonium im Rohr in p-Phenylendiamin übergeht.

Einen ganz anderen Erfolg erzielt man, wenn man das m-Dinitrobenzol mit alkoholischer Zinnchlorürlösung ohne Zusatz von Salzsäure behandelt. Versetzt man das Reactionsgemisch nach vollendetem Process zunächst mit Wasser und darauf mit verdünnter Kalilauge, so wird die entstandene Verbindung ausgefällt. Beim Zusatz der Lauge entsteht eine violette Färbung, die an der Luft nach kurzer Zeit ver-

[1]) Ber. 5, 235.

schwindet, eine Erscheinung, die der des Dihydro-p-dinitroazobenzols bei gleicher Behandlung ganz analog ist.

Der durch Reinigung mit Eisessig in Gegenwart von Thierkohle erhaltene Körper ist weiss, derselbe hat einen Schmelzpunkt von 145° und löst sich weder in rauchender Salzsäure noch in Alkalien auf; mit Fehling'scher Lösung eine längere Zeit gekocht, bleibt er vollständig unverändert. Diese neue Substanz verhält sich somit fast in allen Stücken so wie das Dinitrosoazobenzol[1]), das ebenfalls weiss und neutral ist und die Fehling'sche Lösung nicht zu reduciren vermag; es ist somit der Schluss gerechtfertigt, dass beim Reduciren des m-Dinitrobenzols mit alkoholischer Zinnchlorürlösung ein Nitrosokörper entsteht.

Mit alkoholischer Zinnchlorürlösung, ohne Zusatz von Säuren, habe ich bereits eine ganze Reihe aromatischer Nitro- und Nitrohalogenverbindungen, sowie auch Nitrophenole zu reduciren versucht. Meine Versuche über diesen Gegenstand, und ebenso die über die Reduction wahrer aromatischer Nitrosoverbindungen zu Hydroxylamin- und Ammoniakderivaten sind noch nicht vollendet, und ich möchte an dieser Stelle darum bitten, mir dieses Arbeitsfeld noch einige Zeit zu überlassen.

Diese zum Theil vorläufige Mittheilung bin ich gezwungen jetzt schon zu veröffentlichen, weil sich V. Meyer und Ed. Hoffmann[2]) mit der Reduction von Nitroverbindungen vermittelst Zinnchlorür in salzsaurer Lösung beschäftigen.

Wenngleich ich es nicht zu verstehen vermag, weshalb jene Autoren meine Arheiten über die ersten Reductionsstufen der Nitrogruppe keiner Erwähnung thun, so kann ich es doch nicht unterlassen, meiner Freude darüber Ausdruck zu geben, dass es ihnen gelungen ist, Nitroverbindungen der Fettreihe in Hydroxylaminderivate überzuführen; denn auch durch diese Reductionen wird der Beweis geliefert, dass die ersten Reductionen der Nitrogruppe in der That in der Weise verlaufen, dass Wasserstoffatome die Bindungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff aufheben, indem sie sich an die Atome dieser Elemente anlagern.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 252.

[2]) Ber. **1891**, S, 3528—3535.

Dass sich die Reductionsprocesse in dieser Weise ebensowohl in der Fettreihe als auch in der aromatischen vollziehen, ist durch die Arbeit von V. Meyer und Hoffmann sowie durch die meinige bewiesen worden. Durch das Resultat meiner Versuche wird die Frage, die jene Forscher am Schlusse ihrer Abhandlung aufwerfen: „Sollte darin", dass sich Nitrobenzol nicht zu Phenylhydroxylamin reduciren lässt, „die Andeutung einer verschiedenen Structur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? etc." dahin beantwortet, dass die Structur der Nitrokörper der aromatischen und der Fettreihe eine gleiche sein wird.

Freiburg i. B., den 31. December 1891.

Ueber einige Salze der Unterphosphorsäure;

von

C. Rammelsberg[1]).

Unterphosphorsaures Lithion.

I. Normales Salz.

Vermischt man die Lösungen von Chlorlithium und normalem Natronhypophosphat im Verhältniss von 2:1 Mol., d. h. von 1 Th.: 2,5 Th., so bildet sich beim Stehen, schneller beim Erwärmen, ein krystallinischer Niederschlag.

I. 0,9 Grm. gaben, geglüht, nach Behandlung mit Salpetersäure 0,589 Grm. klares geschmolzenes Glas.

II. 1,213 Grm. verloren bei 150° 0,403 Grm., bei 200° 0,418 Grm., bei 250° 0,428.

III. 1,923 Grm. verloren bei 200° 0,648 Grm.; der Rest, mit Natroncarbonat geschmolzen etc., gab 1,353 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 0,378 Grm P.

IV. 1,403 Grm. wurden in Wasser unter Zusatz von etwas Essigsäure gelöst und mit Bleiacetat gefällt. Es resultirten 2,635 Grm. $PbPO_3$ = 0,728 Grm. PO_3. Das durch kohlensaures Ammon von Blei befreite Filtrat hinterliess nach dem Abdampfen mit Chlorwasserstoffsäure 0,705 Grm. LiCl = 0,116118 Grm. Li.

---

[1]) Aus den Sitzungsber. d. K. Pr. Akad. d. Wiss. mitgetheilt vom Verf.

Es waren also gefunden:

	I.	III.	IV.
Li	—	—	8,27 %
P	—	19,66	— „
PO_3	—	—	50,61 „
$Li_4P_2O_7$	65,44	H_2O	(41,12) „
			100

Es ist also $= 2Li_2PO_3 + 7aq$
$= Li_4P_2O_6 + 7aq$

4 Li	28	= 7,00 %	
2 P	62	19,87 „	} 50,61
6 O	96	30,74 „	
$7H_2O$	126	40,39 „	
	312	100	

Die Menge des Pyrophosphats muss 64,74 % betragen, der Wasserverlust ist

bei 200° 6 Mol. = 34,61 % gef. 34,46 % II
33,70 % III.

1 Th. des Salzes löst sich in 120 Th. Wasser von mittlerer Temperatur.

Die Lösung des aus Chlorlithium durch normales Natronsalz gefällten Salzes in Wasser und Essigsäure gibt beim Erkalten der durch Erwärmen concentrirten Flüssigkeit glänzende Krystalle, welche luftbeständig sind.

1,345 Grm., welche bei 200° 0,465 Grm. „verloren hatten", schmolzen in der Glühhitze zu einem farblosen Glase, welches 0,877 Grm. wog. Dies wurde mit Natroncarbonat geglüht, die Masse in Wasser und Chlorwasserstoffsäure gelöst, und mit Ammoniak und Magnesiamischung versetzt. Der Niederschlag lieferte 0,973 Grm. $Mg_2P_2O_7$, welche 0,62233 Grm. P_2O_5 = 0,27176 Grm. P entsprechen, so dass in dem durch Schmelzung entstandenen Glase 0,25467 Grm. Li_2O = 0,11884 Grm. Li enthalten waren.

Somit enthalten 100 Th. des untersuchten Salzes

Lithium 8,83 %
Phosphor 20,20 „

welche in dem Atomverhältniss 2 : 1,1, d. h. 2 : 1 stehen, und einem Hypophosphat

$2Li_2PO_3 + 7aq$
$= Li_4P_2O_6 + 7aq$

entsprechen.

4 Li	=	28	= 9,00 %
2 P		62	19,87 „
6 O		96	30,74 „
$7H_2O$		126	40,39 „
		312	100

Das Salz verliert bei 120° 5 Mol. Wasser = 28,85 %, gefunden 28,63 %, und bei 200° 6 Mol. = 34,61 %, gefunden 34,57 %. Es muss 64,74 % Lithionpyrophosphat $Li_4P_2O_8$ liefern, während der Versuch 65,20 % gab.

Dasselbe Salz scheidet sich ab, wenn in freier Unterphosphorsäure soviel Lithioncarbonat gelöst wird, dass die Flüssigkeit noch stark sauer reagirt. Die Säure war aus frisch gefälltem Barytsalz durch Digestion mit (nicht überschüssiger) verdünnter Schwefelsäure dargestellt.

Um in einem Hypophosphat die Säure zu bestimmen, kann man sich der von H. Rose für die phosphorige Säure empfohlenen Methode[1]) bedienen, wie neuerlich Amat[2]) gefunden hat. Sie wurde bei dem in Rede stehenden Lithionsalz angewandt.

1,955 Grm. wurden mit Chlorwasserstoffsäure bis fast zur Trockenheit eingedampft. Die concentrirte Lösung mit Quecksilberchlorid und etwas Säure anhaltend digerirt, lieferte 2,885 Grm. Hg_2Cl_2. Das durch H_2S vom Quecksilber befreite Filtrat hinterliess 1,29 Grm. Lithionpyrophosphat.

Da 471 Grm. Hg_2Cl_2 158 Grm. P_2O_6 entsprechen, so ist die gefundene Menge 0,9678 Grm. = 49,5 % PO_3, während 1,29 Grm. $Li_4P_2O_7$ = 0,1788 Grm. = 9,15 % Li sind.

Das Salz enthält alse:

		Berechnet:
Li	9,15	9,0 %
PO_3	49,50	50,6 „
also H_2O	41,35	40,4 „
	100	100

Es ist also gleich dem zuvor beschriebenen

$$2Li_2PO_3 + 7aq = Li_4P_2O_6 + 7aq.$$

II. Saures Salz.

Die Flüssigkeit, welche nach Abscheidung des vorigen bleibt, liefert erst nach dem Verdunsten zur Syrupdicke Krystalle, welche jedoch nicht bestimmbar sind und an der Luft feucht werden.

[1]) Hdb. d. anal. Ch. **2**, 560. [2]) Compt. rend. **111**, 676.

Die zur Analyse benutzte Probe war über Chlorcalcium getrocknet.

2,445 Grm. gaben beim Glühen 2,022 Grm. eines klaren Glases. Dies lieferte nach dem Schmelzen mit Natroncarbonat u. s. w. 2,6 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 1,663 Grm. P_2O_5.

Hiernach enthält das Salz:

Li	6,70%
P	29,70 „

Es ist also Li : P = 1 : 1 At.

Ein saures Salz $HLiPO_3$ + aq erfordert:

Li	7	= 6,66%			
P	31	29,52 „			
3O	48	45,71 „			
H	1	0,95 „	= H_2O	8,55%	
H_2O	18	17,16 „		17,16 „	
	105	100		25,71	

Es sollte 81,9% $LiPO_3$ geben. Die Probe hatte bei 200° 5,11% Wasser verloren, d. h. $^1/_5$ der ganzen Menge.

Unterphosphorsaures Thallium.

I. Normales Salz.

Beim Neutralisiren einer heissen Lösung der Säure durch kohlensaures Thallium scheidet sich sofort ein grosser Theil des Salzes in seideglänzenden, sehr feinen Nadeln ab, welche getrocknet ein verfilztes, asbestähnliches Ansehen haben.

Das sehr schwer lösliche Salz, im Wasserbad getrocknet, verliert bis 210° nichts am Gewicht.

2,05 Grm., in verdünnter Salpetersäure gelöst, mit Ammoniak übersättigt, mit Ammonhydrosulfür gefällt, gaben 2,118 Grm Tl_2SO_4 = Tl 1,7145 Grm.

Es ist also Tl_2PO_3

			Gefunden:
2Tl	408	= 83,78%	83,64%
P	31	6,37 „	
3O	48	9,85 „	
	487	100	

II. Saures Salz.

Zu der mit Thalliumcarbonat neutralisirten Säure fügt man die gleiche Menge derselben, wodurch in der Wärme eine vollständige Lösung entsteht, die beim Verdunsten kleine, starkglänzende Krystalle liefert.

2,93 Grm. verloren bis 110° nichts am Gewicht, waren aber zu einem Glase geschmolzen. Aus der Lösung desselben in verdünnter Salpetersäure wurde wie zuvor 2,82 Grm. Tl_2SO_4 = 2,2828 Grm. Tl erhalten, entsprechend 77,91%.

Es ist also nicht $HTlPO_3$, welches nur 71,83 Proc. enthält, sondern

$$\left\{\begin{matrix} 2\,HTlPO_3 \\ Tl_2PO_3 \end{matrix}\right\}.$$

			Gefunden:
4 Tl	816	= 77,34%	77,91%
3 P	93	8,81 „	
3 H	2	0,20 „	
9 O	144	13,65 „	
	1055	100	

Schon früher habe ich bei den Phosphaten des Thalliums und Lithiums ähnliche Verbindungen beschrieben[1]).

Unterphosphorsaurer Baryt.

Hier mögen nur einige Bemerkungen über die Barytsalze Platz finden.

Das normale Salz $BaPO_3$ wird aus der Lösung in Säuren durch Ammoniak als solches gefällt.

Es enthält selbst nach dem Liegen im Exsiccator über Schwefelsäure noch etwas Wasser. In einem Versuch betrug dasselbe bei 200° 1,62%, und da die Analyse 61,72% Ba gab, während $BaPO_3$ = 63,42% Ba ist, so war es nicht ganz wasserfrei.

Das saure Salz, zuletzt noch von Joly beschrieben[2]), dessen Form Fresenius untersucht hat, krystallisirt aus der Lösung des normalen in Chlorwasserstoffsäure.

Eine Probe verlor bei 200° 11,2% und gab 40,56% Ba, während

$$H_2BaP_2O_6 + 2aq$$

Ba 41,14%, H_2O 5,40% und aq 10,80% geben muss. Es ist also bei 200° wasserfrei.

Unterphosphorsaure Magnesia.

Normales Natronsalz gibt in der Lösung von Magnesiasulfat einen Niederschlag.

---

[1]) Sitzungsber. d. Akad. 1882.

[2]) Compt. rend. 101 und 102.

Die Fällung bei gewöhnlicher Temperatur wurde kalt gewaschen und an der Luft getrocknet. Sie bildete ein feinkrystallinisches Pulver.

Das magnesiahaltige Filtrat, zur Trockenheit verdampft, liess beim Behandeln mit Wasser nur eine geringe Menge unlöslichen Rückstandes.

1,74 Grm. lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0,59 Grm. = 33,91 % bei 200° 0,79 Grm. = 45,40 %. Durch Glühen wurden 0,91 Grm. erhalten, deren Gewicht nach Behandlung mit Salpetersäure unverändert blieb. Sie erwiesen sich als 52,3 % Pyrophosphat, in welchem Mg und P besonders bestimmt wurden.

Die Analyse zeigt, dass das Salz $MgPO_3 + 6aq$ ist.

		Berechnet:	Gefunden:
P	31	= 14,69 %	14,62 %
Mg	24	11,37 „	11,28 „
3O	48	22,74 „	
$6H_2O$	108	51,20 „	
	319	100	

5,33 Mol. Wasser würden 45,5 % entsprechen; während der Verlust bei 140° 4 Mol. = 34,1 % ausmacht.

Erhitzt man das normale mit Essigsäure, so löst sich nur wenig, und erst auf Zusatz von einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure entsteht eine klare Lösung, welche nach starkem Eindampfen undeutliche Krystalle liefert.

100 Theile des Salzes verloren bei 200° 33,3 % und hinterliessen nach dem Glühen 34,9 % Pyrophosphat, wie die Analyse desselben zeigte.

Hiernach ist es normales Salz mit dem doppelten Wassergehalt des gefällten.

$MgPO_3 + 12aq$.

		Berechnet:	Gefunden:
Mg	24	= 7,52 %	7,74 %
P	31	9,72 „	10,00 „
3O	48	15,05 „	
$12H_2O$	216	67,71 „	
	319	100	

Bei 200° verliert es die Hälfte des Wassers.

Unterphosphorsaure Beryllerde.

Beim Vermischen heisser Lösungen von Berylliumsulfat und normalem Natronsalz fällt ein reichlicher Niederschlag,

und aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich noch etwas von dem Salze ab. Es ist getrocknet pulverig.

1,665 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes verloren bei 250° 0,22 Grm. Wasser, beim Glühen blieben 1,405 Grm. = 84,39 % gesinterter Rückstand, welcher nach Behandlung mit Salpetersäure 1,41 Grm. Pyrophosphat gab.

Dieses wurde mit Kali-Natroncarbonat geschmolzen, und gab 1,049 Grm. P_2O_5, also 0,361 Grm. BeO.

Das Salz ist also

$$2BePO_3 + 3aq$$

			Gefunden:
2P	= 62	= 27,00%	27,51%
2Be	18	7,83 „	7,80 „
6O	96	41,69 „	
$3H_2O$	54	23,48 „	
	230	100	

Hiernach sollte es 83,48% Pyrophosphat liefern. Der Versuch hat 84,68% ergeben.

Der Wasserverlust bei 230°—250° liegt zwischen 10,81 % und 13,21 %, während die Hälfte des Wassers 11,74 betragen sollte.

Verhalten der Hypophosphate in höherer Temperatur.

Obwohl hierüber keine Erfahrungen vorliegen, lässt sich der Vorgang leicht errathen.

Die Hypophosphate $\ddot{R}PO_3$ unterscheiden sich von den Salzen der phosphorigen Säure $H\ddot{R}PO_3$ durch das Fehlen des Wasserstoffes. Letztere verwandeln sich, bei Luftausschluss erhitzt, in ein Gemenge von Pyrophosphat und Phosphormetall, während Wasserstoff entweicht[1]). Da dieser in den Hypophosphaten fehlt, so erfolgt die Umsetzung ohne Gewichtsveränderung:

$$7\ddot{R}PO^3 = 3\ddot{R}_2P_2O_7, RP.$$

Silbersalz Ag_2PO_3.

Das durch Fällung erhaltene weisse krystallinische Salz ist wasserfrei. Bei Luftausschluss erhitzt, hinterlässt es eine

[1]) Monatsberichte 1866, 547.

geschmolzene weisse Masse, ohne ein Sublimat oder eine Gasentwickelung zu zeigen. Ihr Gewicht ist das des Salzes.

Bleisalz $PbPO_3$.

Das bei 200° getrocknete Salz verwandelt sich beim Erhitzen in schwarzes Gemenge von $Pb_2P_2O_7$ und PbP, wobei zuweilen eine Feuererscheinung eintritt. In Folge von Spuren zurückgehaltenen Wassers erscheint ein geringes Sublimat von Phosphor, und ein schwacher Geruch von Phosphorwasserstoff.

Barytsalz $BaPO_3$.

Bei 200° hält es noch geringe Mengen Wasser zurück (s. o.). In Folge dessen treten auch bei ihm freier Phosphor und Phosphorwasserstoff als secundäre Produkte auf. Der Rückstand von $Ba_2P_2O_2$ und BaP ist gelblich, wird aber beim Zutritt von Luft während des Abkühlens braunroth. Wegen dieser raschen Oxydation wurden in einem Versuch durch Behandlung mit Salpetersäure nicht 105,7% Pyrophosphat, sondern nur 104,36% erhalten.

Berichtigungen.

Im vorigen Hefte (Nr. 1) ist zu lesen:

Seite 44 Zeile 20 v. ob. dem Piperidin statt dem Pyridin.
„ 48 „ 13 „ „ und 6 von unten ist γ — zu streichen; desgleichen S. 50 Zle. 9 v. ob.
„ 53 „ 7 v. ob. Kynurin statt Strychnin.
„ 53 „ 20 „ „ Geringe Stabilität statt Stabilität.

Ueber die Einwirkung von Alkalien auf Jodalkylate der Chinolin- und Acridinreihe;

von

Herman Decker.

Die Einwirkung von Alkalien auf das Jodmethylat des β-Bromchinolins[1]) ist zuerst von La Coste[2]) studirt worden, welcher dabei zu Resultaten gelangte, die auf die ganze weitere Entwickelung der Frage nach der Natur der aus den Chinolinhalogenalkylaten entstehenden Basen von grossem Einflusse waren. Er glaubte nämlich nachgewiesen zu haben, dass der dabei entstehende Körper vom Schmelzpunkte 147° die Zusammensetzung $(C_9H_6BrNCH_3)_2O$ und die Structur eines Ammoniumoxydes, die Gruppe $\equiv N-O-N \equiv$ enthaltend, besitze. Ausserdem nahm La Coste die primäre Bildung eines in Wasser leicht löslichen Ammoniumhydroxydes von stark basischen Eigenschaften an, und führte die Rückbildung der Ammoniumsalze bei Behandlung der frischen Niederschläge mit Säuren auf das Vorhandensein dieser Verbindung zurück, während das Ammoniumoxyd nach La Coste von Säuren ohne Veränderung gelöst werde. Letztere Angabe ist nun mit der Structur eines Ammoniumoxydes nicht gut vereinbar, denn ein solches sollte mit Säuren etwa wie Kaliumoxyd reagiren, d. h. gleich den Ammoniumhydroxyden die Ammoniumsalze zurückbilden. Auch erscheint die Bildung eines Anhydrids in verdünnter wässerigen Lösung unwahrscheinlich.

Wie im Folgenden gezeigt wird, kommt in der That diesem Körper auch eine andere empirische Zusammensetzung zu. Damit fällt die Ammoniumoxydformel von La Coste von selbst.

Eine kalte gesättigte Lösung von β-Bromchinolinjodmethylat in Wasser gibt auf Zusatz von Alkalien einen flockigen, amorphen Niederschlag, der beim Erwärmen der

[1]) H. Decker, dies. Journ. 45, 47. Anm. d. Red. Nach der in diesem Hefte des Journals abgedruckten Abhandlung von Ad. Claus sind die oben als Derivate des β-Bromchinolins beschriebenen Verbindungen wohl sicher als solche des γ-Bromchinolins zu betrachten. E. v. M.

[2]) La Coste, Ber. 15, 186.

Flüssigkeit leicht zu einem röthlich gefärbten Oele von eigenthümlichem Geruche schmilzt. Sofort nach der Fällung löst er sich in verdünnten Säuren, aber schon nach einigen Minuten in Berührung mit der atmospärischen Luft hinterlässt er dabei einen weissen Rückstand, der aus La Coste's „Ammoniumoxyd" vom Schmelzpunkt 147° besteht und weiter durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt werden kann. Den Schmelzpunkt fand ich bei reinen Präparaten höher, nämlich 149°, doch tritt auch bei sublimirten Präparaten schon bei 147° Erweichung ein.

In quantitativen Ausbeuten und momentan bildet sich dieser Körper, wenn man in der Natronlauge Ferricyankalium löst und dann die Jodmethylatlösung langsam hinzugiesst. Da jedoch auch an der Luft die Bildung leicht vor sich geht, so ist in diesem Falle der Beweis, dass die erhaltene Verbindung ihre Entstehung einem Oxydationsprocess verdankt, nicht zu führen. Unterdessen war es mir gelungen, wie weiter unten ausgeführt wird, beim a-Nitrochinolinjodmethylat durch Zahlen nachzuweisen, dass zur Bildung einer analogen Nitroverbindung auf 1 Mol. des Jodmethylates 1 Atom Sauerstoff verbraucht wird. Einerseits war an der analogen Structur der Verbindungen aus β-Bromchinolin und aus a-Nitrochinolin, angesichts der Aehnlichkeit ihrer Eigenschaften, nicht zu zweifeln, mithin auch nicht daran, dass La Coste's Verbindung durch dieselbe Oxydation entsteht, andererseits waren die Analysenzahlen, die dieser Forscher gefunden hat, mit dieser Annahme schlechterdings nicht vereinbar, denn durch den Verbrauch von 1 Atom Sauerstoff kann keine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung eines „Ammoniumoxydes" entstehen.

Durch diesen Widerspruch wurde ich veranlasst, die Analysen der Verbindung vom Schmelzpunkt 149° zu wiederholen. Die Resultate sind mit den von La Coste mitgetheilten in folgender Tabelle zusammengestellt.

I. 0,2393 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0800 Grm. H_2O und 0,4417 Grm. CO_2.

II. 0,2294 Grm. gaben, mit Bleichromat verbrannt, 0,0729 Grm. H_2O und 0,4237 Grm. CO_2.

III. 0,2068 Grm. gaben nach Carius 0,1620 Grm. AgBr.

IV. 0,1593 „ „ „ „ 0,1265 „ „

V. 0,2429 „ „ „ „ 0,1936 „ „

VI. 0,2138 „ „ „ „ 0,1678 „ „

	Gefunden:							
	La Coste.		Decker.					
			I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Mittel
C	51,90	51,82	50,33	50,35	—	—	—	—	50,35%
H	4,02	3,99	3,71	3,52	—	—	—	—	3,61 „
Br	34,62	—	—	—	33,34	33,81	33,92	33,40	33,62 „

Berechnet:		
$C_{10}H_8BrON$	$(C_{10}H_9BrN)_2O$	$C_{10}H_{10}BrON$
50,42	51,94	50,00%
3,37	3,91	4,17 „
33,59	34,63	33,33 „

Die gefundenen Zahlen stimmen also auf einen Körper von der Zusammensetzung $C_{10}H_8BrON$, der aus dem Hydroxyd nach der Gleichung:

$$C_{10}H_{10}BrON + O = C_{10}H_8BrON + H_2O$$

entsteht.

Ich vermag nicht zu erklären, durch welchen Zufall La Coste aus zwei Präparaten, von verschiedenen Darstellungen herrührend, zu übereinstimmenden Zahlen gelangt ist, die von der wirklichen Zusammensetzung des Körpers abweichen, und denselben zu der nunmehr vollkommen unbegründeten Formel eines „Ammoniumoxydes“ geführt haben. Es ist das um so auffallender, als die Verbindung eine im Bereiche der Analysenfehler mit dem Bromchinolinmethyliumhydroxyd, dessen Formel doch vor allen anderen für La Coste in Betracht kam, übereinstimmende Zusammensetzung hat; (die letzte Spalte der Tabelle enthält die Zahlen für das Hydroxyd). Die Annahme, seine Analysenpräparate seien mit Bromchinolinmethyliumalkoholat[1]) ($C_9H_6BrN(CH_3)OC_2H_5$ enthält 54,06% C, 5,26% H, 29,85% Br.) verunreinigt gewesen, erklärt allenfalls die zu hohen Kohlen- und Wasserstoffzahlen, nicht aber das Plus von 1% Brom.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult bestätigte die einfache Formel $C_{10}H_8BrON$. Als Lösungsmittel wurde Benzol verwendet.

	I.	II.	III.
Procentgehalt der Lösung	1,78	2,41	3,22
Gefundenes Molekulargewicht	244,7	243,9	244,0

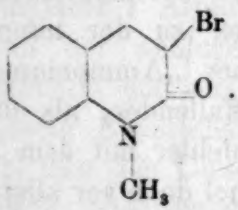
[1]) H. Decker, Ber. 24, 690.

	Gefunden als Mittel:	Berechnet für $C_{10}H_8BrON$:
Molekulargewicht	244,2	238

Für die Beurtheilung der Structur dieser Verbindung war die Kenntniss der Form, in der der Sauerstoff vorhanden ist, von Wichtigkeit. Als Phenolsauerstoff konnte er nicht enthalten sein, da sich die Verbindung in Alkalien nicht löst.

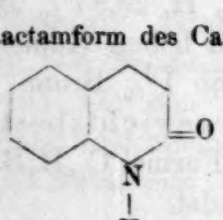
Der Versuch, eine Ketongruppe vermittelst Phenylhydrazin nachzuweisen, ergab zwar ein negatives Resultat, allein wie bekannt ist das kein Grund gegen deren Vorhandensein. Auffallend sind die schwachen basischen Eigenschaften im Vergleiche mit dem um zwei Wasserstoffatome reicheren β-Bromchinolinmethyliumhydroxyd. Dieser Umstand drängte mich zur Vermuthung, es sei in nächster Nähe des Stickstoffes eine Ketongruppe vorhanden, welche die Basicität herabsetzt, und so gelangte ich zu der Formel eines β-Bromcarbostyrillactammethyläthers oder

β-Brom-n-Methyl-α-Chinolons[1])



In der That stimmen die Eigenschaften, Schmelzpunkt und Verhalten der Verbindung mit denjenigen, die man nach Analogie des Lepidons von Knorr und des Carbostyrillactam-

[1]) Ich bezeichne die Lactamform des Carbostyrils:



„α-Chinolon"

nach dem Vorgange von Pechmann (Pyridon. Ber. 18, 318), Conrad und Gutzeit (Lutidon. Ber. 19, 25), Knorr (Lepidon. Ann. 236, 104), Conrad und Limpach (Chinaldon. Ber. 20, 956).

methyläthers[1]) von Friedländer und Müller erwarten sollte.

Die Richtigkeit der aufgestellten Structurformel lässt sich am einfachsten durch Darstellung des β-Brom-n-Methyl-α-Chinolons aus dem β-Bromcarbostyril[2]) und unmittelbaren Vergleich der beiden auf verschiedenem Wege gewonnenen Präparate prüfen.

Zu diesem Zwecke wurden einige Gramme β-Bromcarbostyrilnatrium scharf bei 120° getrocknet und mit der theoretischen Menge Jodmethyl unter Zusatz von Benzol drei Stunden auf 140° erwärmt. Das gebildete Chinolin befand sich nun im Benzol gelöst, während der weisse Rückstand aus fast reinem Jodnatrium bestand. Die Ausbeute ist quantitativ.

Die auf diese Weise dargestellte Verbindung erwies sich in Bezug auf Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Habitus der Krystallisationen aus den verschiedenen Lösungsmitteln und chemisches Verhalten mit der aus dem β-Bromchinolinjodmethylat gewonnenen vollkommen identisch, und war von derselben nicht zu unterscheiden.

Brombestimmungen lieferten die erwarteten Zahlen.

I. 0,1996 Grm. gaben nach Carius 0,1590 Grm. AgBr.
II. 0,1808 „ „ „ „ 0,1432 „ „

Gefunden:	I.	II.	Berechnet für $C_{10}H_8BrON$:
% Br	33,90	33,52	33,59.

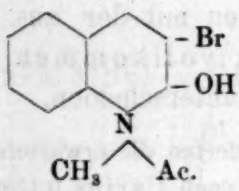
Die Angabe von La Coste über die Löslichkeit des Brommethylchinolons in warmer verdünnter Salzsäure ist dahin zu ergänzen, dass es mit concentrirter Salzsäure ein in farblosen Nadeln krystallisirendes Salz bildet, welches an der feuchten Luft schnell ein verwittertes Ansehen annimmt und nach kurzer Zeit unter Abgabe von Salzsäure in ein weisses Pulver des Brommethylchinolons sich zurückverwandelt. Im Exsiccator lässt es sich über Kalihydrat von anhaftender Salzsäure befreien und zeigt dann noch einen intensiv sauren Geschmack, indem die geringste Quantität Wasser es zerlegt. Besonders schön ist das unter dem Mikroskop zu beobachten, wenn man

[1]) Ber. 20, 2009.
[2]) H. Decker. Zur Kenntniss des sogenannten γ-Bromchinolins. Dies. Journ. 45, 47.

unter demselben einen Tropfen Salzsäure, der einige Krystalle des Salzes enthält, mit Wasser zusammenbringt: die Prismen des Salzes werden dann von den sie allmählich ganz überdeckenden Spiessen der Base gleichsam aufgezehrt. Bei diesen Eigenschaften des Salzes musste von einer Analyse abgesehen werden.

Ein Platinat auf gewöhnliche Weise zu erhalten, gelingt nicht. Auch beim Eintragen von festem Platinchlorid in eine möglichst concentrirte warme Lösung des Bromchinolons in Salzsäure krystallisirt immer nur das salzsaure Salz aus. Dieses Verhalten ist für das β-Brommethylchinolon characteristisch, denn die übrigen weiter unten beschriebenen Chinoline geben leicht Platinate.

Auch andere Säuren (Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure) geben Salze von ähnlichen Eigenschaften, deren Structur sich durch das Schema:



ausdrücken lässt.

Auch in Bezug auf diese Reactionen zeigten die beiden Brommethylchinolone verschiedener Abstammung vollkommene Uebereinstimmung.

Noch in einem zweiten Falle habe ich den directen Vergleich der aus den Jodalkylaten entstehenden Verbindungen mit den Carbostyriläthern durchgeführt. Aus dem β-Bromchinolinjodäthylat entsteht durch Einwirkung von Ferricyankalium und Natronlauge das

β-Brom-n-Aethyl-α-Chinolon,

das sich von seinen niederen Homologen durch seine leichtere Löslichkeit in Alkohol und Benzol auszeichnet, im Uebrigen aber analoge Eigenschaften besitzt.

Es krystallisirt in grossen, schön ausgebildeten Tafeln vom Schmelzpunkt 116° und gibt bei der Brombestimmung nach Carius die erwarteten Zahlen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}BrON$:
Br	31,98 %	31,75 %.

Der aus dem β-Bromcarbostyrilnatrium und Jodäthyl auf dieselbe Weise, wie die Methylverbindung, gewonnene β-Bromcarbostyryläthyllactamäther zeigte sich mit dem aus dem Jodäthylat gewonnenen ebenfalls in allen Beziehungen identisch.

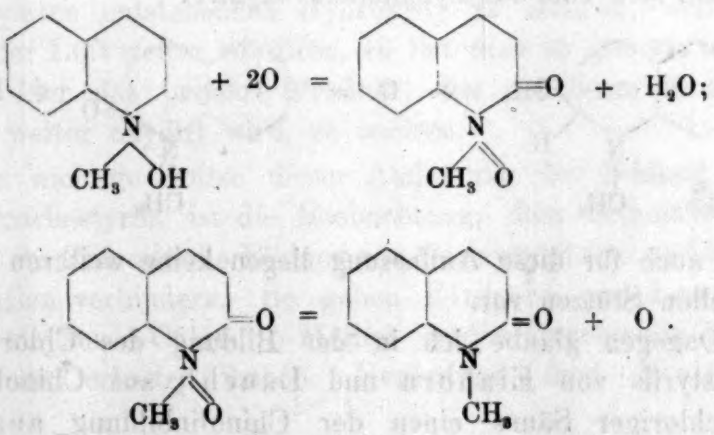
Ich hoffe, in diesem Falle auch noch den krystallographischen Identitätennachweis für die beiden, auf verschiedene Wege gewonnenen Präparate bringen zu können, während die Methylverbindung leider nicht messbar ist.

0,2085 Grm. der aus dem β-Bromcarbostyril dargestellten Substanz, gaben nach Carius 0,1560 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}BrON$:
Br	31,81 %	31,75 %.

Nachdem die Thatsache der merkwürdigen Oxydation von Chinolinalkyliumhydroxyden[1]) zu n-Alkyl-α-Chinolonen festgestellt erscheint, ist es hier am Platze, eine Erklärung dieses Vorganges zu versuchen.

Zunächst kann die Reaction als eine Chinonoxydation angesehen werden, indem man die Chinoliniumhydroxyde als Chinoliniumphenole auffasst und sich die Oxydation folgendermassen vorstellt:

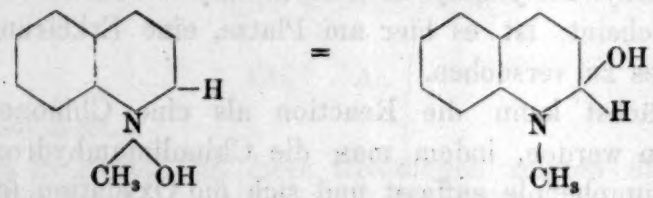


[1]) Ich schreibe die Formeln als sich vom Chinolin ableitende, unter Weglassen der einzelnen Substituenten (Br-, NO_2-Gruppen etc.)

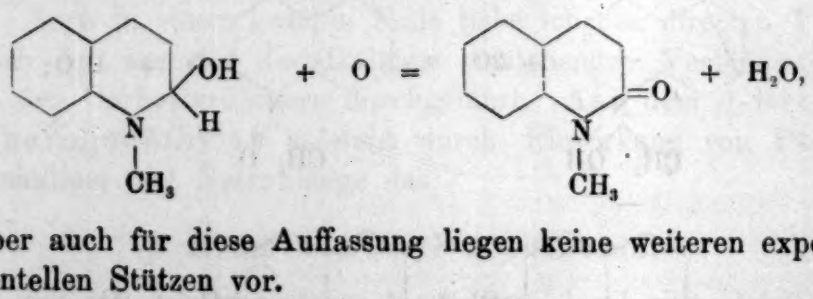
Die zuerst entstehende hypothetische Verbindung, die als n-Methyl-α-Chinoliniumchinon, nach Analogie mit dem β-Naptochinon, bezeichnet werden kann, muss sofort in das n-Methyl-α-Chinolon unter Abspaltung des Sauerstoffes übergehen, denn die Gruppe $R_3 \equiv N = O$ ist nicht existenzfähig, und wo sie sich bilden sollte, z. B. bei der Einwirkung von Alkalien auf die Dibromide der tertiären Amine $R_3 \equiv N = Br_2$, entsteht immer nur $R_3 \equiv N$ (das tertiäre Amin), während bei den analogen Phosphorverbindungen, wie bekannt, die Gruppe $R_3 \equiv P = O$ sehr beständig ist und sich leicht bildet.

Einerseits spricht gegen diese Auffassung der Umstand, dass gerade beim α-Naphol ein glatter Uebergang in das β-Naphtochinon fehlt, anderseits ist der Mechanismus der Chinonbildung auch bei Phenolen noch so dunkel, dass man ihn kaum zur Erklärung anderer Processe gebrauchen kann.

Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Annahme für sich, dass zuerst eine Umlagerung in folgendem Sinne:



stattfindet, und der so entstehende Körper als secundärer Alkohol sich zum Methylchinolon oxydirt:



Aber auch für diese Auffassung liegen keine weiteren experimentellen Stützen vor.

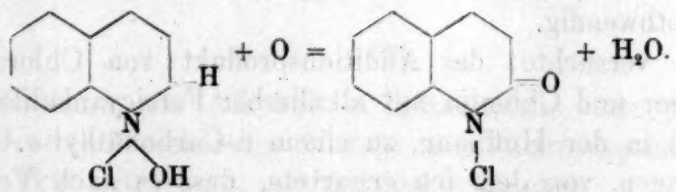
Dagegen glaube ich in der Bildung des Chlorpseudocarbostyrils von Einhorn und Lauch[1]) aus Chinolin und unterchloriger Säure einen der Chinolinbildung analogen Process gefunden zu haben.

[1]) Ber. 19, 53; Ann. Chem. 243, 324.

Erlenmeyer und Rosenhek[1]) halten die Bildung von Carbostyril aus Chinolin und Chlorkalk für einen einfachen Oxydationsprocess.

Einhorn und Lauch[2]) nehmen ebenfalls die primäre Bildung von Carbostyril an, aus dem durch weitere Einwirkung der unterchlorigen Säure zuerst Carbostyrilunterchlorigsäureester und aus diesem durch Umlagerung ps-Chorcarbostyril entstehen soll.

Dem gegenüber halte ich die Auffassung für einfacher, die unterchlorige Säure lagert sich ähnlich dem Jodmethyl an den Stickstoff des Chinolins an, und es entsteht zunächst eine Verbindung $C_9H_7N\begin{matrix}Cl\\OH\end{matrix}$, die in der Lösung durch die stark oxydirend wirkende unterchlorige Säure sofort zu ps-Chlorcarbostyril oxydirt wird, wie die in dieser Arbeit beschriebenen Chinoliniumhydroxyde zu Chinolonen oxydirt werden:



Ist es schon mit Schwierigkeiten verbunden, die aus den Jodmethylaten entstehenden Hydroxyde zu isoliren, weil sie sich an der Luft weiter oxydiren, so hat man so gut wie keine Aussicht, hier das primäre Produkt, das gleichsam in statu nascendi weiter oxydirt wird, zu isoliren.

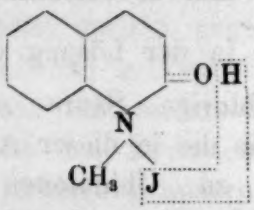
Eine wichtige Stütze dieser Auffassung der Bildung des ps-Chlorcarbostyrils ist die Beobachtung, dass orthoständige Gruppen im Chinolin die Bildung von Carbostyril und ps-Chlorcarbostyrilen verhindern. So geben Einhorn und Lauch[2]) an, dass sie aus o-Chlor-, o-Methyl- und o-Oxychinolin keine Carbostyrile erhalten haben. Neuerdings fand Welter[3])

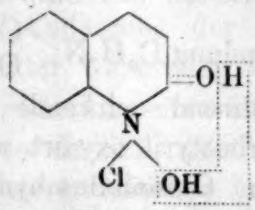
[1]) Ber. 18, 3295. [2]) Ann. Chem. 243, 342.
[3]) Dies. Journ. 43, 504.

dasselbe für o-Bromchinolin. Also verhindert die ortho-ständige Gruppe die Addition der unterchlorigen Säure, genau wie sie die Addition von Jodmethyl[1]) verhindert.

Nach der Auffassung von Erlenmeyer, das Carbostyril verdanke seine Entstehung einer einfachen Oxydation, ist es nicht einzusehen, wie eine Gruppe in Ortho-Stellung dieselbe verhindern sollte.

Die von Einhorn und Lauch beobachtete Rückbildung von ps-Chlorcarbostyril aus Carbostyril und ClOH lässt sich der Bildung von n-Methylchinolon aus Carbostyril und Jodmethyl an die Seite stellen:





und die Annahme eines intermediären Unterchlorigsäureesters, wie ihn Einhorn und Lauch annehmen, erscheint danach nicht nothwendig.

Ich versuchte, das Additionsprodukt von Chlorameisensäureäther und Chinolin mit alkalischer Ferricyankalilösung zu oxydiren in der Hoffnung, zu einem n-Carboxäthyl-α-Chinolon zu gelangen, von dem ich erwartete, dass es nach Verseifung die Carboxylgruppe abspalten und Carbostyril geben würde. Allein das Additionsprodukt liefert mit Alkalien in der Kälte glatt Chinolin.

Ausser dem Jodmethylat des β-Bromchinolins untersuchte La Coste noch dasjenige des p-β-Dibromchinolins[2]) auf sein Verhalten zu Alkalien. Das weisse Rohprodukt der Einwirkung krystallisirte er aus Alkohol und gibt für dasselbe folgende Analysen:

	Gefunden: La Coste.		Berechnet: Anhydrid $(C_{10}H_5Br_2N)_2O$	Chinolon $C_{10}H_7Br_2ON$	Alkoholat $C_{12}H_{11}Br_2ON$
C	39,68	39,25 %	38,71	37,86	41,50 %
H	2,68	2,62 „	2,58	2,21	3,75 „
Br	51,14	—	51,61	50,48	46,10 „

[1]) H. Decker, Ueber ein. Ammoniumverbg. Zweite Mittheilung. Ber. 24, 1984.

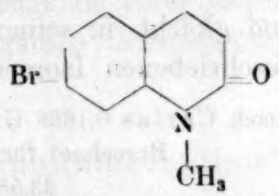
[2]) La Coste, Ber. 15, 191; s. a. Claus und Welter, dies. Journ. 40, 389.

Auch hier lassen sich durch die Annahme, dem Chinolon sei Alkoholat[1]) beigemengt gewesen, diese Zahlen blos theilweise erklären. Das reine Dibromchinolon wird La Coste nicht unter den Händen gehabt haben, denn er gibt keinen Schmelzpunkt an, während dasselbe doch einen ganz bestimmten, etwa bei 200° liegenden, besitzen muss.

Ich untersuchte nun das Verhalten der isomeren Bromchinolinjodmethylate, um einen Anhaltspunkt über die allgemeine Anwendbarkeit der Reaction zur Darstellung der Chinolone zu gewinnen.

Das m-Bromchinolinjodmethylat[2]) verhält sich dem β-Isomeren vollkommen gleich und gibt, mit Alkalien gefällt und mit Luft oder Ferricyankalium oxydirt, das

m-Brom-n-Methyl-α-Chinolon:



Es krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, dem β-Bromchinolin ähnlich sehenden Nadeln vom Schmelzpunkt 173°, die, bei 120° getrocknet, zur Analyse gelangten.

I. 0,1906 Grm gaben 0,3563 Grm. CO_2 und 0,0657 Grm. H_2O.
II. 0,2258 „ „ 0,4177 „ „ „ 0,0740 „ „
III. 0,2720 „ „ 0,2182 „ AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_8BrON$:
	I.	II.	III.	
C	50,98	50,45	—	50,42%
H	3,37	3,64	—	3,23 „
Br	—	—	34,16	33,59 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult, in Benzollösung ausgeführt, ergab in drei Versuchen die erwartete Formel:

	I.	II.	III.
Procentgehalt der Lösung	2,3	4,4	6,0
Gefundenes Molekulargewicht	256	265	254

[1]) H. Decker, Ber. 24, 690.

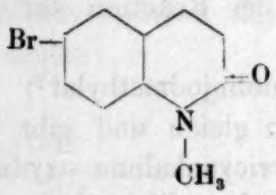
[2]) Claus und Tornier, Ber. 20, 2879; Claus und Vis, dies. Journ. 40, 382.

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{10}H_8BrON$:
M	258	238

Mit Platinchlorid gibt die Lösung von m-Bromchinolin in concentrirter Salzsäure ein in gelben Nadeln krystallisirendes Platinat von der Zusammensetzung $(C_{10}H_8BrONClH)_2PtCl_4$, das durch Wasser leicht zersetzt wird.

Das p-Bromchinolinjodmethylat gibt in beschriebener Weise mit Ferricyankalium das

p-Brom-n-Methyl-α-Chinolon (Schmelzpunkt 145°):



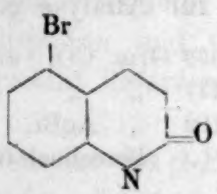
Es krystallisirt aus Alkohol in leichten, sichelförmig gebogenen Krystallen, und gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen den beiden beschriebenen Isomeren.

0,2137 Grm. gaben nach Carius 0,1668 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_8BrON$:
Br	33,21%	33,58%

Das a-Bromchinolinjodmethylat liefert ein

a-Brom-n-Methyl-α-Chinolon (Smp. 146° — 147°):



Dieses krystallisirt aus Alkohol bald in zu Büscheln gruppirten Nadeln, bald daneben in grossen, klaren Würfeln von gleichem Schmelzpunkt.

Ueber das Verhalten des fünften und letzten der bekannten Isomeren des α-Bromchinolinjodmethylates, das ein ganz besonderes Interesse bietet, kann ich nichts Bestimmtes berichten, da der Vorrath an diesem Körper, mit dem ich die begonnenen Versuche fortsetzen wollte, sich im Laufe von zwei Jahren geschwärzt und vollständig zersetzt hatte.

Unterdessen ist die Frage, wie sich Hydroxyde mit besetzter α-Stellung bei der Oxydation verhalten, durch die Untersuchung des Acridinjodmethylates, wie weiter unten gezeigt werden soll, in befriedigender Weise gelöst worden.

Ich zog noch einige Nitroverbindungen zur Untersuchung, von denen das von Claus und Kramer[1]) zuerst dargestellte:

a-Nitrochinolinjodmethylat

ganz besondere Vortheile bietet, da bei demselben die entstehenden Produkte theilweise gefärbt sind, und es dadurch möglich wird, die Oxydation der Ammoniumhydroxyde zu Chinolonen quantitativ zu verfolgen, und die Quantität Sauerstoff zu bestimmen, die bei diesem Process verbraucht wird.

Natronlauge erzeugt in einer Lösung des Jodmethylates einen flockigen, hellgelben Niederschlag des äusserst leicht veränderlichen

a-Nitrochinolinmethyliumhydroxydes,

das nach Zusatz von Wasser wieder in Lösung geht; wie auch in einer verdünnten Lösung Alkalien keinen Niederschlag hervorrufen. Ich versuchte, die Löslichkeit des Hydroxydes in Wasser zu bestimmen, indem ich die Concentration der Lösungen festzustellen suchte, welche noch gerade keinen Niederschlag ausscheiden. Allein diese Lösungen oxydiren sich so schnell an der Luft unter Ausscheidung des unten beschriebenen a-Nitro-n-Methylchinolons, dass man keine vollkommen klare Lösungen erhalten kann. Beim Erwärmen der den gelben Niederschlag des Hydroxydes enthaltenden Lösung ballt sich derselbe unter Zersetzung zu einem braunen Harze zusammen, während die Flüssigkeit sich braun bis schwarz färbt.

Giesst man eine Lösung des Jodmethylates in überschüssige concentrirte Natronlauge, so geht das zuerst sich ausscheidende Hydroxyd mit dunkelrother Farbe in Lösung. Durch Neutralisation mit Säuren wird die Lösung entfärbt, und bei weiterem Säurezusatz entstehen die Salze des a-Nitro-

[1]) Ber. 18, 1243.

chinolinmethyliums. Aether und Benzol entziehen der Lösung unter Entfärbung das Hydroxyd. Bei Erwärmen auf 50°—60° schwärzt sich die Lösung unter Zersetzung und diese Färbung tritt auch in grosser Verdünnung auf. Trägt man aber in die rothe Lösung Ferricyankalium ein, so entfärbt sie sich, und es scheidet sich hellgelbes a-Nitrochinolon in krystallinischen Flocken aus, das nun mit der Lösung ohne jede Dunkelfärbung bis zum Kochen erhitzt werden kann.

Dieses Verhalten benutzend, kann man die Menge von Ferricyankalium, die eine gewisse Menge Jodmethylat braucht; um in Chinolon verwandelt zu werden, bestimmen, und daraus die Menge Sauerstoff berechnen, die für die Oxydation in Anspruch genommen wird. Zu dem Ende löst man eine gewogene Menge von Ferricyankalium in conc. Natronlauge und titrirt eine Lösung von bekanntem Gehalt an a-Nitrochinolinjodmethyl hinzu; solange noch Ferricyankalium vorhanden ist, geht das entstehende Hydroxyd glatt in gelbes Chinolon über und die Flüssigkeit bleibt hell, sobald aber alles Oxydationsmittel verbraucht und freies Hydroxyd in der Lösung vorhanden ist, färbt sich die Lösung bei Erwärmen dunkel.

Nachdem durch Vorversuche wahrscheinlich gemacht worden war, dass auf ein Mol. Jodmethylat ein Atom Sauerstoff verbraucht wird, wurde eine Lösung von Jodmethylat (Molekulargewicht = 316), 15,8 Grm. im Liter enthaltend, und eine Lösung von Ferricyankalium ($FeCy_6K_3$ = 329), 32,9 Grm. im Liter enthaltend, hergestellt. Von letzterer Lösung wurden nun eine Anzahl Ccm. in einem Kölbchen mit der 3fachen Menge 10procentiger Natronlauge zusammengebracht, auf ca. 60°—70° erwärmt, und langsam die Lösung des Jodmethylates hinzugefügt; ein jeder Tropfen gibt einen rothen Fleck, der alsbald verschwindet und einem gelben Niederschlag Platz macht. Zum Ende, wenn die Entfärbung langsamer vor sich geht, muss man höher erwärmen und nach jedem Tropfen ca. eine Minute warten, da die dunkle Lösung sich blos allmählich entwickelt. Wenn die Lösung hellbraun geworden ist, ist der gesuchte Punkt erreicht, d. h. alles Ferricyankalium in Ferrocyankalium übergegangen. Um die hellbraune Färbung hervorzurufen, braucht man für eine Menge Flüssigkeit, wie sie sich bei der Titration von 10 Ccm.

Ferricyankaliumlösung ansammelt (50 Ccm.) etwa 0,3 — 0,5 Cbcm. der Jodmethylatlösung. Hierdurch ist auch der Grad von Genauigkeit dieser Titrationen gegeben und man musste sich von vorneherein auf einen 3%—5% betragenden Mehrverbrauch an Jodmethylatlösung gefasst machen.

In folgender Tabelle sind die Resultate der Titrationen zusammengestellt, indem in der letzten Spalte die Ccm. Ferricyankaliumlösung, die für 100 Ccm. Jodmethylatlösung verbraucht wurden, berechnet sind.

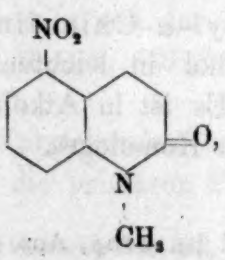
	a = Cbcm. der Ferricyankalium-lösung.	b = Cbcm. der Jodmethylat-lösung.	$\frac{b \cdot 100}{a}$
I.	6,62	6,91	104,4
II.	7,20	7,42	103,1
III.	14,60	15,22	104,2
IV.	20,06	21,11	105,2
V.	12,15	13,09	106,9
Mittel	12,12	12,75	105,4

Wie man sieht, zeigen die Zahlen eine Uebereinstimmung, wie sie nach der Natur der Methode nicht besser erwartet werden konnte, und liefern den nichtigen Beweis, dass die Oxydation des Hydroxydes nach der Gleichung:

$$C_9H_6(NO_2)N(CH_3)OH + O = C_9H_5(NO_2)ON(CH_3) + H_2O$$

stattfindet.

Das Endprodukt dieses Processes ist das mehrfach erwähnte a-Nitro-n-Methyl-α-Chinolon:



das aus Alkohol in glänzenden, gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 167° krystallisirt. Es löst sich leicht in Benzol und Aether, nicht unbedeutend in kochendem Wasser, wie übrigens alle hier beschriebenen Chinolone, sublimirt unzersetzt, und gibt mit Platinchlorid und conc. Salzsäure ein hübsch krystallisirendes Platinsalz.

Die Verbrennung des bei 120° getrockneten Nitrochinolons gab folgende Zahlen:

0,2155 Grm. gaben 0,4628 Grm. CO_2 und 0,0784 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Ber. $C_{10}H_5O_3N_2$	Ber. $C_{10}H_{10}O_3N_2$
C	58,56 %	58,82	58,25 %
H	4,05 „	3,92	4,90 „

Hier zeigen auch die Zahlen des um 2 Wasserstoffatome reicheren Nitrochinolinmethyliumhydroxydes (zweite Formel) im Wasserstoff einen deutlichen Unterschied von denjenigen des Chinolons.

Das a-Nitromethylchinolon ist isomer mit dem von Koenigs und Feer[1]), aus dem sogenannten γ-Nitrocarbostyril[2]) dargestellten Lactimäther vom Schmelzpunkt 181°. Dieser Schmelzpunkt macht es unwahrscheinlich, dass letztere Verbindung sich von a-Nitrochinolin ableitet, denn die Lactimäthers chmelzen meistens niedriger als die Lactamäther, und so bleibt für die Nitrogruppe im sogenannten γ-Nitrocarbostyril nur noch die meta- oder para-Stellung übrig, da eine Stellung im Pyridinkerne, wie v. Miller und Kinkelin sie für möglich halten, nach den Arbeiten von Koenigs und Feer ausgeschlossen ist.

Das a-Nitrochinolinjodäthylat zeigt Alkalien gegenüber dieselben Erscheinungen, wie sein niederes Homologe; nur dass die Oxydation etwas langsamer vor sich geht.

Das aus demselben entstehende

a-Nitro-n-Aethyl-α-Chinolin

krystallisirt aus Alkohol in leichten, gelben Flocken vom Schmelzpunkt 135°. Es ist in Alkohol, Benzol und Wasser leichter löslich als sein Homologes.

---

[1]) Ber. 18, 2396.

[2]) Friedländer und Lazarus, Ann. Chem. 229, 246.

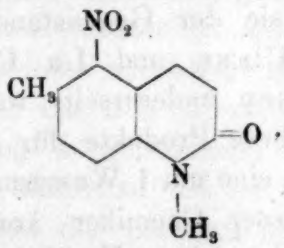
Bei der Analyse gaben 0,2094 Grm. Substanz, mit CuO verbrannt, 0,4608 Grm. CO_2 und 0,0875 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N$:
C	60,01	60,55 %
H	4,64	4,59 „

Eine Lösung von a-Nitro-p-Toluchinolinjodmethylat[1]) gibt mit Natronlauge versetzt einen hellgelben, amorphen Niederschlag des Hydroxydes, der sich an der Luft bald in das Chinolon verwandelt.

Mittels Ferricyankalium erhält man quantitativ das

a-Nitro-p-Methyl-n-Methyl-α-Chinolon:



Es gleicht in seiner Krystallisation aus Alkohol seinem soeben beschriebenen Isomeren täuschend, vielleicht weil es mit ihm im Verhältniss der doppelten Homologie steht. Es schmilzt bei 192° und besitzt im Uebrigen die Eigenschaften der beschriebenen Chinolone.

0,2348 Grm. gaben, mit CuO verbrannt, 0,5174 Grm. CO_2 und 0,1004 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:
C	60,07	60.55%
H	4,75	4,58 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzollösung gab in 0,7—1,2 procentigen Lösungen als Mittel von drei Versuchen:

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{10}O_3N_2$:
Molekulargewicht	206	218

Das Nitrotoluchinolon löst sich leicht in Salzsäure und gibt mit Platinchlorid ein in prächtigen, goldgelben Prismen krystallisirendes Platinsalz von der Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{10}O_3N_2 . ClH)_2PtCl_4.$$

In den acht, im Vorstehenden beschriebenen Fällen ist es mir nicht gelungen, die primären Produkte der Einwirkung

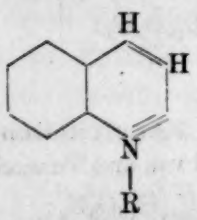
[1]) Noelting und Trautmann, Ber. 23, 3639.

von Alkalien auf die Jodalkylate in reiner Form zu isoliren, weil sie sich an der Luft ausserordentlich leicht oxydiren, und auch durch die Wärme unter Verharzung zersetzt werden, was eine Reinigung durch Krystallisation unmöglich macht. Die sich von Bromchinolinen ableitenden sind flüssige oder halbfeste Massen, die die Nitrogruppe enthaltende Verbindungen — amorphe, gelbe Niederschläge. Alle besitzen die typische Eigenschaft, von Aether und Benzol aufgenommen zu werden, in Wasser aber sich nur schwer zu lösen.

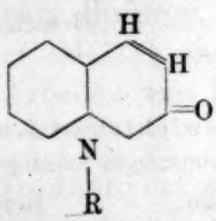
Diese primären Produkte bieten ein ganz besonderes Interesse, da bekanntlich die Meinungen über ihre Structur getheilt sind, und sie der Gegenstand eines Meinungsaustausches zwischen Claus und La Coste einerseits und Claus und Bernthsen andererseits waren. La Coste und Bernthsen halten diese Produkte für Ammoniumhydroxyde; Claus schreibt ihnen eine um 1 Wassermolekül ärmere Formel zu. Allein keiner dieser Chemiker konnte seine Ansichten durch die Analysen der reinen Verbindungen stützen.

Die Oxydation dieser primär entstehenden Basen zu Chinolonen, für die ich von dem Standpunkte La Coste's und Bernthsen's oben eine Erklärung versuchte, lässt sich ebenso gut mit der Claus'schen Formel in Uebereinstimmung bringen.

Danach würde eine Verbindung von der Structur:



zu



oxydirt werden.

Die experimentelle Entscheidung zu Gunsten der Hydroxydformel ist durch die weiter unten beschriebene Darstellung und Analyse des Phenylacridinmethyliumhydroxydes in unzweideutiger Weise geliefert worden.

Indessen ist es auch bei einem Chinolinderivat möglich gewesen, ein reines Ammoniumhydroxyd zu erhalten.

Vor drei Jahren[1]) haben Claus und ich durch Einwirkung von Alkalien auf a-Nitro-β-Bromchinolinjodmethylat

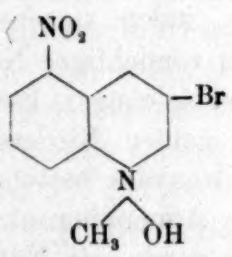
[1]) Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins. Dies. Journ. [2] **39**, 502.

einen gelben krystallinischen Körper erhalten und beschrieben. Er besass alle für die primären Einwirkungsprodukte characteristischen Eigenschaften; die damals mitgetheilten Analysen gaben keine übereinstimmenden Zahlen, da das Präparat nicht rein genug war.

Seitdem habe ich an der Hand der erworbenen Erfahrungen nochmals versucht, ein reines Präparat zu gewinnen, was auch schliesslich nach folgender Vorschrift gelingt.

5 Grm. reines Jodmethylat werden in 3 Liter gut ausgekochtem Wasser aufgelöst, auf 0° abgekühlt, und unter Lichtabschluss (im Eisschrank) mit genau der entsprechenden Menge frisch bereiteten, verdünnten Ammoniaks versetzt. Ein Ueberschuss von Ammoniak schadet der Reinheit des Präparates. Nach einigen Stunden hat sich die gesammte Menge der entstandenen Verbindung in glänzenden, hellgelben Nadeln zu Boden gesetzt. Der abfiltrirte und mit ausgekochtem Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction im Filtrat ausgewaschene Niederschlag wird im Vacuum, unter Ausschluss von Licht, über Aetzkali getrocknet und gibt so die für ein

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumhydroxyd



stimmenden Zahlen.

I. 0,2291 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,3539 Grm. CO_2 und 0,0673 Grm. H_2O.

II. 0,1594 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,2466 Grm. CO_2 und 0,0478 Grm. H_2O.

III. 0,1553 Grm. gaben nach Carius 0,0984 Grm. AgBr.

	Gefunden:			Berechnet für $C_{10}H_9BrO_3N_2$:
	I.	II.	III.	
C	42,36	42,19	—	42,10
H	3,26	3,33	—	3,16
Br	—	—	27,59	28,04

Ein Versuch zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung scheiterte an der geringen Löslichkeit des Hydroxydes in Benzol, das bei der Gefriertemperatur noch keine 0,3% seines Gewichtes von dieser Verbindung aufnimmt.

Durch Auflösen in kochendem Aether und Ausfrierenlassen bei —20° kann man das Hydroxyd in langen, gelben Nadeln krystallisirt erhalten; doch ist es auch in Aether so schwer löslich, dass bei der Darstellung von wenigen Grammen schon der Gebrauch eines Extractionsapparates angezeigt erscheint, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur des Wasserbades niemals über 40°—50° steigt, denn bei höherer Temperatur färben sich die Krystalle des Hydroxydes, die sich aus dem Aether ausgeschieden haben, unter Zersetzung braun. Die reine und trockene Verbindung lässt sich im Dunklen jahrelang aufbewahren, ohne sich irgendwie zu verändern, am Licht färbt sie sich bald dunkel.

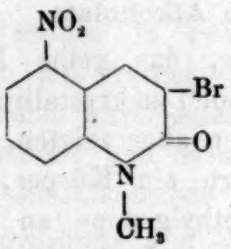
Giesst man, statt zu einer verdünnten Lösung von Jodmethylat die theoretische Menge Natronlauge oder Ammoniak, umgekehrt die Lösung des Jodmethylates in einen grossen Ueberschuss von kalter concentrirter Natronlauge, so löst sich der zuerst entstehende Niederschlag im überschüssigen Alkali mit rother Farbe auf. Aether und Benzol entfärben diese Lösung, indem sie das Hydroxyd mit gelber Farbe aufnehmen. Beim vorsichtigen Neutralisiren mit anderen Säuren scheidet sich nach einiger Zeit ein dem Barytsulfat ähnlich schimmernder, gelber Niederschlag, aus Nädelchen des krystallinischen Hydroxydes bestehend, der bei weiterem Zusatz von Säuren als Ammoniumsalz in Lösung geht, aus. Ammoniak verhält sich genau wie Natronlauge, während das Hydroxyd durch kohlensaure Alkalien zwar gefällt wird, durch einen Ueberschuss aber nicht wieder gelöst wird. Eigenthümlich ist es, dass das aus alkalischer Lösung durch Neutralisation mit Säuren gefällte krystallinische Hydroxyd durch Alkalien nicht mehr in Lösung gebracht werden kann. Ebenso wird der in einer Lösung von Jodmethylat durch Alkalien hervorgebrachte Niederschlag nach kurzer Zeit von einem Ueberschuss der letzteren nicht mehr vollkommen gelöst.

Diese Verhältnisse sind auch bei den oben beschriebenen Jodmethylaten zu beobachten, wenn sie dort auch nicht so

klar hervortreten. Merkwürdigerweise entspricht die Farbe der alkalischen Lösung stets der Farbe der Jodmethylate[1]). Jedenfalls zeigt die Färbung der alkalischen Lösung, dass das Hydroxyd sich in derselben nicht als solches befindet.

Das Erwärmen der Lösung bewirkt Dunkelfärbung und Ausscheidung eines braunen Zersetzungsproduktes, wonach die Lösung nichts mehr durch Säuren Fällbares enthält. Erwärmt man jedoch vorsichtig auf 50°– 60° unter freiem Zutritt von Luft, so entsteht ein rother Niederschlag, der blos in concentrirten Säuren löslich ist, und aus dem sich, allerdings mit Schwierigkeiten und in kleiner Menge, das

a-Nitro-β-Brom-n-Methyl-α-Chinolon:



ausscheiden lässt.

In quantitativen Ausbeuten entsteht es durch Oxydation der rothen alkalischen Lösung mit Ferricyankalium. Zu diesem Zwecke trägt man in eine 20procentige Natronlauge, die einen Ueberschuss von Ferricyankalium enthält, portionsweise und langsam eine concentrirte Lösung des Jodmethylates ein, erwärmt jedesmal auf ca. 50° und wartet, bis die rothe Färbung verschwunden ist und sich die krystallinische Ausscheidung des Chinolons nicht mehr vermehrt. Das beste Krystallisationsmittel ist heisse mit Alkohol verdünnte Essigsäure, woraus es in gelben, flachen Nadeln von starkem Oberflächenglanz, die auch in reinem Zustande an Glasflächen haften, erhalten wird. In anderen Lösungsmitteln ist es sehr schwer löslich. Concentrirte Säuren nehmen es nur beim Erwärmen auf, da die basischen Eigenschaften durch die sauren Substituenten beinahe bis zum Verschwinden herabgesetzt worden sind. Es sublimirt unzersetzt, und sein Schmelzpunkt liegt bei 232°.

---

[1]) H. Decker, Ber. 24, 1984.

0,1667 Grm. gaben nach Carius 0,1160 Grm. AgBr.

0,2508 Grm. gaben mit $PbCrO_4$ 0,3929 Grm. CO_2 und 0,0546 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7BrO_3N_2$:
C	42,72	42,37%
H	2,42	2,48 „
Br	28,07	28,24 „

Das a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumhydroxyd oxydirt sich bedeutend schwerer zu Chinolon, als die sich von Bromchinolinen und Nitrochinolin ableitenden Hydroxyde — und diesem Umstande, sowie seinem verhältnissmässig hohen Schmelzpunkte ist es zuzuschreiben, dass es möglich war, es in reinem Zustande zu erhalten.

Die Alkoholate.

Bei einem Versuche, das gelbe Nitrobromchinoliniumhydroxyd aus Aethylalkohol[1]) zu krystallisiren, erhielt ich schöne Krystalle, deren Analysen aber zeigten, dass nicht mehr das Hydroxyd vorlag, sondern ein Körper, der aus demselben durch Eintritt einer Aethylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes entstanden war. Das veranlasste mich, das Verhalten des Hydroxydes gegenüber anderen Alkoholen zu prüfen, und es zeigte sich, dass die Bildung solcher Verbindungen ganz allgemein stattfindet. Die Reihe von schön krystallisirten Körpern, die auf diese Weise aus den verschiedenen Alkoholen gewonnen worden sind, hatte Herr Stuhlmann[2]) die Güte zu messen, wofür ihm auch an dieser Stelle meinen Dank auszusprechen, mir eine angenehme Pflicht ist.

Ueber die Structur dieser Verbindungen gibt schon ihre Bildung aus den Hydroxyden Anhaltspunkte. Ihr Verhalten gegen Säuren lässt keinen Zweifel übrig; verdünnte Säuren lösen sie nämlich unter Freiwerden der Alkohole zu den dem Jodmethylat entsprechenden Salzen, wie das beim Aethylalkoholat[1]) zuerst ausgeführt wurde, und seitdem mit den meisten der beschriebenen Alkoholate wiederholt worden ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 302.

[2]) Zeitschrift f. Krystallogr. 15, 487. C. C. Stuhlmann: Krystallographische Mittheilungen über Derivate der Bromchinoline

Zersetzt man die Alkoholate mit Eisessig und neutralisirt die saure Lösung mit Alkali, so entwickelt sich der intensive und characteristische Geruch der entsprechenden Alkylessigester, und der entstehende Niederschlag besteht aus Hydroxyd.

Danach kann man diese Verbindungen wohl nur als die Aether des Ammoniumhydroxydes auffassen, die Gruppirung $\equiv N-O-R$ (R = Alkyl) enthaltend, und analog dem Natriumalkoholat $Na-O-R$ sind sie

„Ammoniumalkoholate"

zu nennen.

Ihre auffallend leichte Bildung aus dem Hydroxyde muss theilweise von der herabgesetzten Basicität des a-NO_2-β-Br-Chinolins abhängig sein, hauptsächlich aber durch die Schwerlöslichkeit der Alkoholate in kalten Alkoholen erklärt werden.

Die Alkoholate stellen in reinem Zustande hellgelbe Körper dar, die sich aus Aether, Benzol, Chloroform und entsprechenden Alkoholen unverändert krystalisiren lassen. In Wasser sind sie unlöslich, und dasselbe fällt auch aus einer alkoholischen Lösung die Alkoholate als solche quantitativ aus.

Bei längerer Einwirkung von Wasser oder Feuchtigkeit werden sie in das Hydroxyd zurückverwandelt, das leicht an seinem Verhalten in der Hitze erkannt werden konnte. Es ist daher die Bildung der Alkoholate analog der Esterbildung ein umkehrbarer Process, und die Gleichung:

$$1.\quad \begin{matrix} A \\ R \end{matrix}\!\!\rangle\!\!\rangle N-OH + R_1OH = \begin{matrix} A \\ R \end{matrix}\!\!\rangle\!\!\rangle N-OR_1 + H_2O$$

(in welcher A = den dreiwerthigen Rest des aromatischen Ringes, in unserem Falle = $C_9H_5NO_2Br$, R = Alkyl, in unseren Falle = Methyl, R_1 = Alkyl, in unserem Falle = Methyl, Aethyl, Propyl, Butyl etc. bedeuten), ist auch von links nach rechts zu lesen.

Gegenüber Alkoholen mit anderen Radicalen verhalten sich die Alkoholate in der Weise, dass sie ihren an Sauerstoff gebundenen Alkylrest leicht und glatt gegen den Rest des im Ueberschuss angewandten anderen Alkohols umtauschen. So wurde das Methylalkoholat in einem Ueberschusse von Benzylalkohol unter Erwärmen gelöst und nach Erkalten krystallisirte das characteristische Benzylalkoholat

heraus. Ebenso leicht geht das Benzylalkoholat, in gleicher Weise mit Methylalkohol behandelt, in das Alkoholat des letzteren über. Auch mit anderen Alkoholaten und Alkoholen wurde diese Reaction in verschiedenen Combinationen mit demselben Erfolge ausgeführt, und lässt sich danach in die Gleichung fassen:

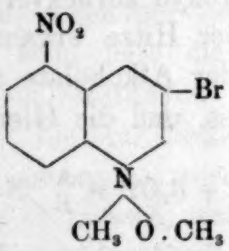
$$2.\quad \begin{matrix}A\\R\end{matrix}\!\!\gg N-O-R_2 + R_2-OH = \begin{matrix}A\\R\end{matrix}\!\!\gg N-O-R_2 + R_2-OH$$

(Bezeichnung wie in der vorhergehenden Gleichung; R_2 = Methyl oder Aethyl, oder Butyl u. s. w.) Für R oder R_2 = Wasserstoff erhält man den speciellen Fall der vorhergehenden Gleichung.

Es liegt hier ein Fall der Massenwirkung vor, der lebhaft an das Verhalten der anorganischen Salze erinnert.

Aus einer möglichst concentrirten Lösung des Hydroxydes in heissem Methylalkohol krystallisirt beim Erkalten nach einiger Zeit das

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliummethylat:



in braunen Krystallen aus. Aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt, abgepresst und im Vacuum getrocknet, gaben

0,2146 Grm., mit Bleichromat verbrannt, 0,3497 Grm. CO_2 und 0,0796 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{11}H_{11}BrO_3N_2$:
C	44,39	43,92%
H	4,12	3,69 „

Die Messungen ergaben:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}1825:1:1{,}9872$$
$$\beta = 105°54'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $r = \{10\bar{1}\} + \breve{P}\infty$, $\varrho = \{101\} - \breve{P}\infty$ (Fig. 1).

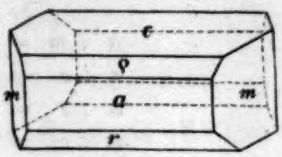


Fig. 1.

Aus Methylalkohol erhaltene, gelblich braune, nach der b-Axe mehr oder weniger gestreckte, bis 3 Mm. grosse Krystalle, die sich an der Luft rasch zersetzen.

		Gemessen:	Berechnet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*64°32′	—
$a : \varrho$	$= (100) : (101) =$	38°55′	39° 5′
$a : c$	$= (100) : (001) =$	74°15′	74° 6′
$a : r$	$= (100) : (10\bar{1}) =$	*56°30′	—
$m : c$	$= (110) : (001) =$	*83°14′	—
$m : \varrho$	$= (110) : (101) =$	—	70°30′
$m : r$	$= (110) : (10\bar{1}) =$	76° 4′	76°16′

Ebene der optischen Axen $\{010\}$.

An der Luft bedeckt sich das Alkoholat bald mit einer Schicht von undurchsichtigem Hydroxyd. Am Lichte schwärzt es sich allmählich. Es schmilzt bei 81° zu einem dickflüssigen gelben Oel, das nach dem Abkühlen langsam wieder erstarrt. Höher, bis 120° erhitzt, zersetzt sich das Alkoholat unter Gasentwickelung zu einer schwarzen, kohligen Masse.

Mit dem früher[1]) beschriebenen

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumäthylalkoholat

habe ich seitdem noch zwei Brombestimmungen nach Carius ausgeführt.

I. 0,2017 Grm. gaben 0,1195 Grm. AgBr.
II. 0,2128 Grm. gaben 0,1272 Grm. AgBr.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{12}H_{13}BrO_3N_2$:
	I.	II.	
Br	25,21	25,42	25,54%

Herr Stuhlmann theilte mir über die Krystalle mit:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1{,}0964 : 1 : 1{,}1412$$
$$\beta = 105°14'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, c = $\{001\}0P$, $m = \{110\}\infty P$, $r = \{10\bar{1}\} + \breve{P}\infty$, $x = \{\bar{1}21\} + 2\breve{P}2$ (Fig. 2).

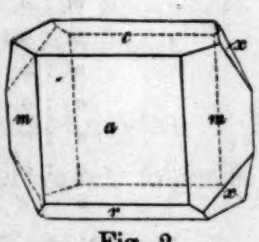


Fig. 2.

Aus Aethylalkohol erhaltene, braunrothe, bis $1\frac{1}{2}$ Mm. grosse Tafeln nach $a\{100\}$, die sich an der Luft rasch zersetzen.

[1]) Dies. Journ. [2] **39**, 300.

		Gemessen:	Berechnet:
$a : m$	$= (100) : (110) =$	*46°38′	—
$a : c$	$= (100) : (001) =$	*74°46′	—
$a : r$	$= (100) : (10\bar{1}) =$	*51° 7′	—
$m : c$	$= (110) : (001) =$	79°33′	79°36′
$m : x$	$= (110) : (12\bar{1}) =$	—	32°20′
$m : r$	$= (110) : (10\bar{1}) =$	64°37′	64°28′
$r : x$	$= (10\bar{1}) : (12\bar{1}) =$	60°52′	60°37′
$x : x$	$= (\bar{1}21) : (12\bar{1}) =$	—	58°46′
$x : c$	$= (\bar{1}21) : (001) =$	73°16′	73°17′

Zwillinge nach $a\{100\}$.

Auf a{100} sind am Rande des Gesichtsfeldes Ringe und Lemniscatensystem zwischen den beiden optischen Axen sichtbar. Axenebene a{100}.

Das a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumnormalpropylat

gab nach Carius analysirt die erwarteten Zahlen:

0,2123 Grm. gaben 0,1207 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{15}BrO_3N_2$:
Br	24,19	24,37%

Die Messungen ergaben:

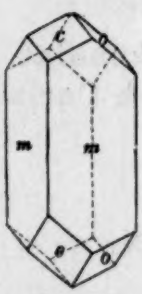


Fig. 3.

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1{,}1403 : 1 : 0{,}8493$

$\beta = 120°13′$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $o = \{\bar{1}11\} + P$, $e = \{20\bar{1}\}2P\infty$ (Fig. 3).

Aus Propylalkohol erhaltene, braungelbe, bis 4 Mm. lange, nach der c-Axe gestreckte Krystalle, die sich ziemlich schnell an der Luft zersetzen.

		Gemessen:	Berechnet:
$m : m$	$= (110) : (1\bar{1}0) =$	*89°10′	—
$m : c$	$= (110) : (001) =$	69°12′	69° 0′
$m : o$	$= (110) : (\bar{1}11) =$	—	72°47′
$m : o$	$= (110) : (11\bar{1}) =$	*53°38′	—
$m : e$	$= (110) : (20\bar{1}) =$	57°39′	57°37′
$e : o$	$= (20\bar{1}) : (11\bar{1}) =$	49°34′	49°36′
$e : c$	$= (20\bar{1}) : (001) =$	—	101° 0′
$o : o$	$= (\bar{1}11) : (11\bar{1}) =$	*101°26′	—
$o : c$	$= (\bar{1}11) : (001) =$	—	57°22′

Die optischen Axen treten auf $m\{110\}$ und $m\{1\bar{1}0\}$ aus. Axenebene senkrecht zur Symmetrieebene.

Aus Isopropylalkohol[1]) erhält man das

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumisopropylat,

das bei der Verbrennung mit Bleichromat folgende Zahlen lieferte:

0,1425 Grm. gaben 0,2508 Grm. CO_2 und 0,0584 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{15}BrO_3N_2$:
C	48,06	47,70%
H	4,56	4,94 „

Herr Stuhlmann theilte mir über die Krystalle dieses Körpers mit:

Krystallsystem: Asymmetrisch.

$a : b : c = 0{,}4360 : 1 : 1{,}1260$

$\alpha = 66°43'$, $\beta = 106°22'$, $\gamma = 90°22'$.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P'$, $n = \{1\bar{1}0\}\infty' P$, $c = \{001\}0P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}'\infty$ (Fig. 4).

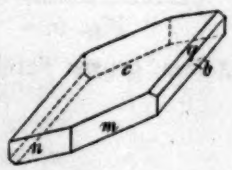


Fig. 4.

Aus Isopropylalkohol erhaltene, gelbe, bis 5 Mm. grosse, dicke Tafeln, die sich beim Aufbewahren schwärzen.

Die Winkel entgegengesetzter Flächen zeigen oft beträchtliche Unterschiede.

		Gemessen:	Berechnet:
$m : n$	$= (110) : (1\bar{1}0)$	$= *48°37'$	—
$m : b$	$= (110) : (010)$	$= *71°11'$	—
$m : q$	$= (110) : (011)$	$= 65°31'$	$65°48'$
$m : c$	$= (110) : (001)$	$= *83°18'$	—
$n : q$	$= (1\bar{1}0) : (011)$	$= 96°47'$	$97°\ 8'$
$n : c$	$= (1\bar{1}0) : (001)$	$= 64°45'$	$64°44'$
$q : c$	$= (011) : (001)$	$= *62°59'$	—
$q : b$	$= (011) : (010)$	$= *51°14'$	—

Auslöschungen schief auf allen Flächen.

Mit Allylalkohol erhält man das um zwei Wasserstoffatome ärmere Allylalkoholat, das in grossen, zusammengewachsenen Prismen vom Schmelzpunkt 85° krystallisirt.

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumisobutylat

schmilzt bei 70° und gibt, mit Bleichromat verbrannt, folgende Zahlen:

[1]) Dies. Journ. [2] 39, 300.

I. 0,1097 Grm. gaben 0,1970 Grm. CO_2 und 0,0506 Grm. H_2O.
II. 0,1999 Grm. gaben 0,3613 Grm. CO_2 und 0,0938 Grm. H_2O.

	Gefunden: I.	II.	Berechnet für $C_{14}H_{17}BrO_3N_2$:
C	48,97	49,27	49,26 %
H	5,12	5,21	5,00 „

Die Messungen ergaben:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a:b:c = 2{,}5108:1:4{,}4251$$
$$\beta = 99°47'$$

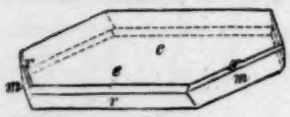


Fig. 5.

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $c = \{001\}0P$, $r = \{10\bar{1}\} + P\infty$, $e = \{101\} - P\infty$, $x = \{112\} - \frac{1}{2}P$ (Fig. 5).

Aus Isobutylalkohol erhaltene, braune, bis 3 Mm. grosse Tafeln nach $c\{001\}$, die sich allmählich an der Luft zersetzen.

		Gemessen:	Berechnet:
$m:m$	$= (110):(1\bar{1}0) =$	*135°58'	—
$m:r$	$= (110):(10\bar{1}) =$	71°27'	71°25'
$m:e$	$= (110):(101) =$	70°24'	70°29'
$m:x$	$= (110):(112) =$	22°42'	—
$m:c$	$= (110):(001) =$	*86°21'	—
$r:e$	$= (10\bar{1}):(101) =$	58°52'	58°46'
$r:c$	$= (10\bar{1}):(001) =$	*111°58'	—

Auf $c\{001\}$ sind Ringe und Lemniscatensystem zwischen zwei optischen Axen sichtbar. Ebene der optischen Axen ungefähr $\{100\}$.

Durch Krystallisation des Nitrobromchinolinmethyliumhydroxyds aus den isomeren Alkoholen erhält man Krystalle des Trimethylcarbinolats vom Schmelzpunkt 127° (unter Zersetzung) und des Normalbutylates vom Schmelzpunkt 55°. Das

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumamylalkoholat

bildet verhältnissmässig beständige, schön ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 65°, die mit Bleichromat verbrannt wurden.

I. 0,1823 Grm. gaben 0,3389 Grm. CO_2 und 0,0973 Grm. H_2O.
II. 0,1562 Grm. gaben 0,2922 Grm. CO_2 und 0,0786 Grm. H_2O.

	Gefunden: I	II.	Berechnet für $C_{15}H_{19}BrO_3N_2$:
C	50,67	51,01	50,69 %
H	5,93	5,59	5,36 „

Ueber die Krystalle theilte mir Herr Stuhlmann folgendes mit:

Krystallsystem: Rhombisch.

$$a:b:c = 0{,}7893:1:0{,}8376.$$

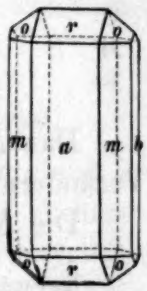


Fig. 6.

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\infty\breve{P}\infty$, $m = \{110\}\infty P$, $o = \{111\}P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $r = \{101\}\breve{P}\infty$ (Fig. 6).

Aus Amylalkohol erhaltene, bis 4 Mm. grosse, rothbraune Prismen, die sich an der Luft nach einiger Zeit zersetzen. Die Flächen $a = \{100\}$, $m = \{110\}$ und $b = \{010\}$ sind parallel der c-Axe stark gestreift. Die Krystalle zeigen zum Theil scheinbar sphenoidische Ausbildung.

		Gemessen:	Berechnet:
$a : m$	$= (100):(110) =$	*38°17′	—
$a : r$	$= (100):(101) =$	*43°18′	—
$a : o$	$= (100):(111) =$	50°53′	50°52′
$m : o$	$= (110):(111) =$	36°37′	36°29′
$m : o$	$= (110):(1\bar{1}1) =$	79° 3′	79°14′
$m ; r$	$= (110):(101) =$	55° 3′	55°10′
$o : r$	$= (111):(101) =$	29°48′	29°52′

Ebene der optischen Axen {010}.

In Luft wurde gemessen:

$$2Ha = 76°27' \text{ für } Na\text{-Licht.}$$

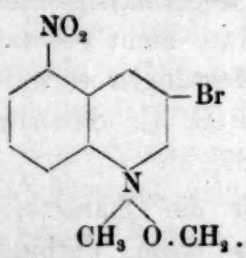
In α-Bromnaphtalin wurde gemessen:

$$2Ha = 44°21' \text{ für } Na\text{-Licht.}$$

Mit Caprylalkohol gelang es mir nicht, ein Alkoholat zu erhalten; ebenso waren Versuche mit Glycerin ohne Erfolg.

Dagegen lieferte der Benzylalkohol ein sehr characteristisches

a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumbenzylalkoholat,



Es schmilzt bei 120° und bräunt sich erst um 150°. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

0,2049 Grm. gaben nach Carius 0,1030 Grm. AgBr.

0,2027 Grm. gaben, mit $PbCrO_4$ verbrannt, 0,4096 Grm. CO_2 und 0,0794 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{15}BrN_2O_3$:
C	55,11	54,53 %
H	4,34	4,02 „
Br	21,39	21,33 „

Das Alkoholat kann jahrelang vor Licht geschützt, ohne Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden.

Die Messungen ergaben:

Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0{,}8739 : 1 : 1{,}1932$$
$$\beta = 108°2'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\infty P$, $b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $c = \{001\}0P$ (Fig. 7).

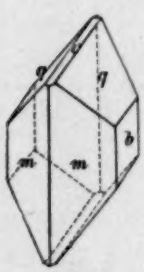


Fig. 7.

Aus Benzylalkohol erhaltene, bernsteingelbe bis röthlichbraune Tafeln, oftmals von oktaëdrischer Ausbildung, bis 3 Mm. gross.

Die Winkel von parallelen Flächen zeigen oft beträchtlichen Unterschied. $c\{001\}$ ist gewöhnlich nur in untergeordneter Weise ausgebildet. An einem Krystalle wurde das Doma $\{\bar{1}01\}$ beobachtet.

	Gemessen:	Berechnet:
$m : q = (110) : (011)$	= *50°27′	—
$m : q = (1\bar{1}0) : (011)$	= 108°44′	108°46′
$m : m = (110) : (1\bar{1}0)$	= *79°26′	—
$m : c = (110) : (001)$	= —	76°14′
$b : q = (010) : (011)$	= *41°24′	—

Auslöschungen auf $m\{110\}$ und $\{1\bar{1}0\}$ schief.

Wie man aus dem Vergleiche der Axenverhältnisse sieht, haben sich bestimmte Regelmässigkeiten in der Krystallform der homologen Alkoholate nicht constatiren lassen. Bezüglich der Einzelheiten der Messungen verweise ich auf die Originalabhandlung von Herrn C. C. Stuhlmann (Zeitschrift für Krystallographie 15, 487).

Einigen Werth für die Characterisirung und Erkennung von Alkoholen werden diese Verbindungen möglicherweise haben, da aus wenigen Grammen eines Alkohols schon messbare Krystalle eines Alkoholats erhalten werden können, und

damit der betreffende Alkohol krystallographisch festgelegt und eventuell identificirt werden kann.

Aus einer Lösung von a-Nitro-γ-Bromchinolinjodäthylat fällt Ammoniak ein seinem Homologen täuschend ähnlich sehendes

a-Nitro-β-Bromchinolinäthyliumhydroxyd,

welches jedoch stets mit einem rothen Körper verunreinigt ist und sich deshalb zur Analyse nicht eignet. Durch Auflösen in Alkohol und Verdunsten lassen erhält man keine Krystalle, sondern nur eine zähe Masse, die vielleicht aus Alkoholat besteht.

Es lag nahe, die Darstellung von Alkoholaten aus anderen Chinolinderivaten zu versuchen. Das Chinolin, die Bromchinoline und Nitrochinoline sind schon deshalb zu diesem Zwecke kein geeignetes Material, weil bei ihnen die Ammoniumhydroxyde nicht isolirt worden sind. Bedenkt man ausserdem, dass die Schmelzpunkte der Alkoholate niedriger liegen, als der Schmelzpunkt der ihnen zu Grunde liegenden Chinolinbasen (a-Nitro-β-Bromchinolin schmilzt bei 136°), so muss man bei den flüssigen oder niedrig schmelzenden Chinolinderivaten auch auf flüssige Alkoholate gefasst sein, mit denen das Arbeiten aussichtslos erscheint.

Ich untersuchte noch die Einwirkung von Alkalien auf a-Nitro-p-Bromchinolinjodmethylat[1]). Eine gesättigte Lösung dieser Verbindung gibt mit Ammoniak einen gelben amorphen Niederschlag des

a-Nitro-p-Bromchinolinmethyliumhydroxydes,

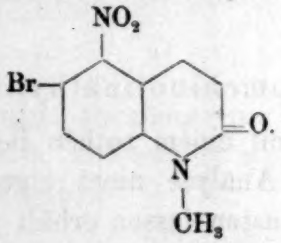
der beim Erwärmen zu einem braunen Harz zusammenbackt. Auch nach mehreren Tagen wird der Niederschlag nicht krystallinisch, und es wurde daher von Analysen abgesehen. In Aethylalkohol löst sich das Hydroxyd leicht auf, allein nach dem Verdunsten des überschüssigen Lösungsmittels hinterbleibt immer nur ein dickflüssiges, gelbes Oel, das nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

---

[1]) La Coste, Ber. 15, 1910; Claus und Zuschlag, dies. Journ. [2] 40, 460.

Das Hydroxyd oxydirt sich mit Luft oder Ferricyankalium bedeutend leichter, als sein oben beschriebenes Isomeres und es entsteht so das

a-Nitro-p-Brom-n-Methyl-α-Chinolon,



Im Allgemeinen besitzt es die Eigenschaften seines vom β-Bromchinolin sich ableitenden Isomeren, zeichnet sich aber durch seine grössere Löslichkeit in den meisten Lösungsmitteln aus. Es schien dimorph zu sein, da es aus Alkohol bald in zarten, mattglänzenden, verfilzten Nädelchen, welche die ganze Mutterlauge durchsetzen, bald daneben in derben, grösseren, brüchigen, gelben Nadeln, die den übrigen von mir gewonnenen Methylchinolonen gleichen, krystallisirt.

0,2250 Grm. gaben nach Carius 0,1497 Grm. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{10}H_7BrO_3N_2$:
Br	28,31	28,24 %

Beide Modificationen des Chinolons schmelzen bei 203°.

Auch vom dritten der bekannten Nitrobromchinolinjodmethylate, das sich vom Nitro-a-Bromchinolin[1]) vom Schmelzpunkt 126° ableitet und sehr schwer zugänglich ist, stand mir durch die Güte des Herrn Vis eine kleine Probe zur Verfügung. Es verhält sich Alkalien gegenüber den beiden beschriebenen Isomeren analog:

Das Hydroxyd habe ich als gelben, amorphen Niederschlag erhalten.

Das

Nitro-a-Brom-n-Methychinolon

krystallisirt in kleinen, matten, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 220°.

Im Vorstehenden habe ich durch 11 Beispiele gezeigt, dass Chinoliniumhydroxyde allgemein durch den Sauerstoff der

[1]) Dies. Journ. [2] 38, 389.

Luft oder bequemer vermittels Ferricyankalium zu α-Chinolonen oxydirt werden. Es war interessant zu sehen, wie sich ein Derivat verhalten wird, dessen α-Stellung durch einen organischen Rest besetzt ist. Eine solche Verbindung ist das Acridinmethyliumhydroxyd, das aus dem Acridinjodmethylat $C_{10}H_9N(CH_3)J$ zu gewinnen ist. Letzteres entsteht quantitativ beim Erwärmen der berechneten Mengen von Acridin und Jodmethyl auf 100° 3—4 Stunden lang. Es krystallisirt aus Wasser, in dem es leicht löslich ist, in grossen, leicht zerbrechlichen, dunkelrothen Spiessen. In Aether und Benzol ist es unlöslich. Beimlängeren Aufbewahren scheidet sich Acridin aus; Gräbe hat ebenfalls die Rückbildung von Acridin beim Umkrystallisiren des Jodäthylates beobachtet.

Eine Lösung des Jodmethylates gibt mit Natronlauge einen weissen Niederschlag des

Acridinmethyliumhydroxydes, $C_{10}H_9N(CH_3)OH$

welches aber ebenso unbeständig ist, wie die meisten oben beschriebenen Hydroxyde, und sich an der Luft schnell zu einer anderen Verbindung oxydirt. Letztere kann man leicht nach der öfters erwähnten Methode mit Ferricyankalium erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in grossen, gelben Nadeln, die den starken, den Chinolonen eigenthümlichen Oberflächenglanz besitzen und bei 190° schmelzen. Säuren nehmen sie auf, doch durch Zusatz von Wasser wird sie unverändert wieder abgeschieden. In siedendem Wasser ist die Verbindung schwer löslich; sie sublimirt unzersetzt. Mit concentrirter Salzsäure und Platinchlorid entsteht ein hübsch krystallisirendes Platinat.

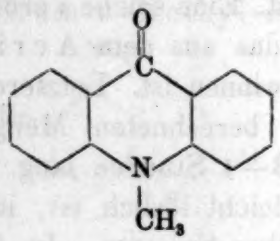
Die alkoholische Lösung dieses Körpers ist im auffallenden Lichte gelb und im durchfallenden blau; besonders bei grosser Verdünnung tritt die Fluorescenz schön hervor.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz gab folgende auf die Formel $C_{14}H_{11}ON$ stimmende Zahlen.

0,2508 Grm. Substanz gaben 0,7428 Grm. CO_2 und 0,1195 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{11}ON$:
C	80,77	80,38 %
H	5,29	5,26 „

Angesichts der Analogie der Bildung und Eigenschaften mit den beschriebenen Chinolonen, nehme ich für diese Verbindung die Formel:



an, und nenne sie

n-Methylacridon,

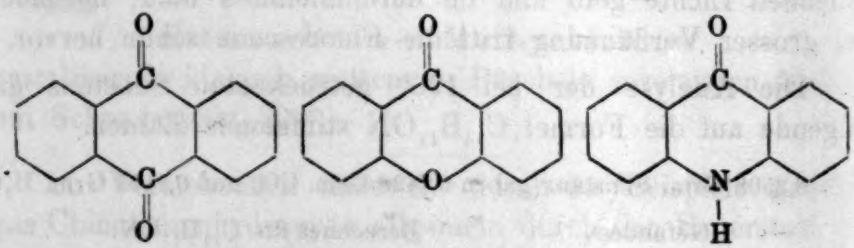
indem für die Lactamform des noch nicht dargestellten ms-Oxyacridins, nach Analogie von Pyridon, Chinolon etc., die Bezeichnung Acridon[1]) gewählt werden mag.

Ich habe vergebens versucht, das Hydroxyd oder die Alkoholate des Acridinmethyliums in reiner Form zu gewinnen, indem ich die Fällungen sofort nach ihrer Entstehung aus Benzol, beziehungsweise aus Alkohol, krystallisirte, oder direct das Jodmethylat in alkoholischer Lösung mit Kalilauge fällte. Immer enthielten die Präparate die glänzenden Nadeln des Methylacridons.

Es zeigt also das Verhalten des Acridinmethyliumhydroxydes, dass das γ-Wasserstoffatom bei dieser Reaction eben so leicht, wie das in α-Stellung befindliche, schon vom Sauerstoff der Luft oxydirt wird, und dadurch wird es wahrscheinlich, dass

---

[1]) Seiner Structurähnlichkeit mit Anthrachinon und Diphenylenketonoxyd



nach, sollte das Acridon ein Chromogen sein.

auch in den Fällen, wo in der α-Stellung sich Wasserstoff befindet, dennoch unter Umständen γ-Chinolone entstehen können, und vielleicht auch immer in untergeordneter Menge entstehen.

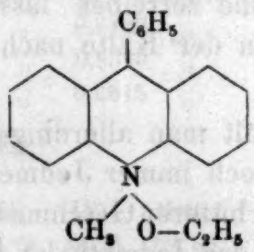
Es bleibt nun noch übrig, das Verhalten eines Jodmethylates zu schildern, das sowohl die α-, als auch die γ-Stellung durch organische Reste besetzt enthält, nämlich des

Phenylacridinjodmethylates, $C_{19}H_{13}N.JCH_3$,

das von Bernthsen[1]) zuerst dargestellt und auf sein Verhalten zu Alkalien untersucht worden ist. Derselbe krystallisirte die in einer wässrigen Lösung des Jodmethylates beim Zusatz von Alkali entstehende Fällung aus Aethylalkohol um, und erhielt so einen gut krystallisirten Körper vom Schmelzpunkt 108°, den er als Phenylacridinmethyliumhydroxyd auffasste, obgleich die Wasserstoff- und Stickstoffzahlen seiner Analysen bedenkliche Abweichungen zeigten.

Nach den beim a-Nitro-β-Bromchinolinmethyliumhydroxyd gemachten Erfahrungen war es anzunehmen, dass, wenn auch zuerst sich ein Ammoniumhydroxyd gebildet hat, es bei der Krystallisation aus Aethylalkohol in das

Phenylacridinmethyliumäthylat,



übergegangen war, und dieses der von Bernthsen irrthümlich als Hydroxyd beschriebene und analysirte Körper ist.

In der That stimmen die Analysenresultate von Bernthsen besser auf die Formel des Alkoholates.

---

[1]) Ann. Chem. **224**, 1; Ber. **16**, 1812; **18**, 29; **19**, 429.

		%C	%H	%N
Gefunden: Bernthsen[1])		83,81	6,51	—
„ „		83,52	6,85	—
„ „		83,88	6,84	—
„ „	und Hess[2])	84,17	6,50	—
„ „	„ Ossan[3])	83,52	6,21	—
„ „		—	—	5,78
„ im Mittel		83,78	6,58	5,78
Berechnet für Hydroxyd $C_{20}H_{17}NO$:		83,62	5,92	4,88
„ „ Aethylalkoholat $C_{22}H_{21}NO$:		83,79	6,67	4,44

Wie man sieht, sprechen die Wasserstoffzahlen entschieden für die Alkoholatformel, und die Analysen lassen an Schärfe nichts zu wünschen übrig, mit Ausnahme der Stickstoffbestimmung, auf die übrigens Bernthsen selbst keinen Werth legt.

Um nun zu dem eigentlichen, von Bernthsen nicht weiter beachteten Hydroxyd zu gelangen, stellte ich mir Phenylacridin nach der schönen Synthese aus Diphenylamin und Benzoësäure her und verwandelte es in Jodmethylat. Eine kalte gesätigte Lösung des letzteren gibt mit Natronlauge eine milchweisse Trübung, die sich bald zu einem hellgrauen amorphen Niederschlage zusammenballt. Erwärmt man die alkalische Flüssigkeit, so backt der Niederschlag zu einer grauen, halbflüssigen Masse zusammen, die nach dem Erkalten noch längere Zeit plastisch bleibt, zuletzt aber krystallinisch wird und sich brechen und zerreiben lässt. Ebenso wird der amorphe Niederschlag in der Kälte nach einigen Tagen krystallinisch.

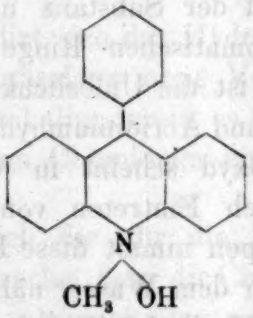
Mit Ammoniak erhält man allerdings eine Fällung, aber die Flüssigkeit enthält noch immer Jodmethylat, was aus ihrer gelben Färbung und ihrem bitteren Geschmack folgt. Auch Natron- und Kalilauge zersetzen das Jodmethylat blos dann vollständig, wenn man sie im Ueberschusse zusetzt. (Eine Löslichkeit des Hydroxydes unter diesen Umständen, wie sie bei den Chinoliniumhydroxyden beobachtet worden ist, konnte hier nicht constatirt werden.)

---

[1]) Ber. 16, 1812.
[2]) Ber. 19, 429.
[3]) Ber. 18, 29.

Krystallisirt man den grauen Niederschlag statt aus Alkohol, wie es Bernthsen gethan hat, aus warmem Benzol, so scheiden sich beim Erkalten prachtvolle, krystallhelle, grosse Tafeln des

Phenylacridinmethyliumhydroxydes,



aus.

Sorgfältig zu vermeiden ist bei der Krystallisation eine Erwärmung über 70°, weil sich dann ein rother Farbstoff bildet, der das Hydroxyd verunreinigt und schwer wieder wegzuschaffen ist. Auch das feste Hydroxyd röthet sich beim Erwärmen an der Luft und schmilzt bei 140° zu einer je nach der Dauer der Erwärmung mehr oder weniger gefärbten Flüssigkeit, die sich bei 160°—170° unter Schwärzung und Aufblähen zersetzt.

Verbrennungen mit CuO ergaben folgende Zahlen:

I.	0,2337	Grm.	gaben	0,7172	Grm.	CO_2	und	0,1270	Grm.	H_2O.
II.	0,2095	„	„	0,6425	„	„	„	0,1148	„	„
III.	0,2132	„	„	0,6549	„	„	„	0,1179	„	„
IV.	0,2176	„	„	0,6645	„	„	„	0,1170	„	„

	Gefunden:					Berechnet für:	
						Hydroxyd	Anhydrid
	I.	II.	III.	IV.	Mittel	$C_{20}H_{17}NO$	$(C_{20}H_{16}N)_2O$.
C	83,69	83,61	83,76	83,28	**83,58**	**83,68**	86,33 %
H	6,03	6,08	6,14	5,97	**6,07**	**5,92**	5,75 „

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult in Benzollösung ergab das erwartete Molekulargewicht:

	I.	II.	III.
Procentgehalt der Lösung	1,15	2,19	2,93
Gefundenes Molekulargewicht	286,6	294,5	288,3

	Gefunden im Mittel:	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO$:
M	**289,8**	**287**

Das Hydroxyd ist in siedendem Benzol sehr leicht löslich, leicht in kaltem Benzol, Aether, Petroläther, Chloroform. In Wasser löst es sich nicht und kann darin ohne Veränderung gekocht werden.

Diese, von denen des Tetramethylammoniumhydroxydes so sehr abweichenden Löslichkeitsverhältnisse sind auf das hohe Molekulargewicht der Substanz und auf die Eigenthümlichkeiten des im aromatischen Ringe stehenden Stickstoffes zurückzuführen. Doch ist die Unlöslichkeit in Wasser durchaus nicht für Chinolinium- und Acridiniumhydroxyde characteristisch. Das Chinoliniumhydroxyd scheint in Wasser ziemlich leicht löslich zu sein. Durch Eintreten von Brom-, Nitro-, oder Kohlenwasserstoffgruppen nimmt diese Löslichkeit ab, während durch den Eintritt von dem Wasser näher stehenden Gruppen, wie OH, SO_3H, COOH, die Löslichkeit erhöht wird. Dagegen wächst die Löslichkeit in den kohlenstoffhaltigen Flüssigkeiten mit dem Wachsen des Kohlenstoffgehaltes der Substanz, wie das allgemein für alle organischen Verbindungen gilt.

Ich glaube auch, dass es möglich sein wird, vom Tetramethyliumhydroxyd, das Wasser begierig anzieht und zurückhält und in Aether unlöslich ist, bis zu dem Phenylacridinmethyliumhydroxyd, das in Wasser unlöslich, in Aether leicht löslich ist, durch geeignete Wahl der Radicale eine Reihe von Ammoniumhydroxyden darzustellen, die alle dazwischen liegende Löslichkeitsverhältnisse zeigen werden.

Das Phenylacridinmethyliumhydroxyd gibt mit Kohlensäure ein unbeständiges Salz[1]); suspendirt man frisch gefälltes Hydroxyd in einer Lösung von kohlensaurem Natron und bringt einige Tropfen Salzsäure hinzu, so erfolgt in der Kälte keine Kohlensäureentwickelung, sondern die alkalische Lösung färbt sich gelb, indem das Hydroxyd gelöst wird. Aether und Benzol extrahiren das Hydroxyd unter Entfärbung der Flüssigkeit. Natronlauge fällt Hydroxyd aus. Beim Kochen entweicht Kohlensäure, und ein Theil des Hydroxydes scheidet sich aus. Beim Eindunsten im Exsiccator erhält man einen gelben, durchsichtigen, gelatineartigen Ueberzug, der aus dem Carbonat besteht.

[1]) S. a. Claus und Richter, Ber. 17, 1597.

Die Salze des Phenylacridinmethyliums zeigen die Tension, sich unter Ausscheidung von Phenylacridin zu zersetzen. Das Jodmethylat enthält ein Jahr nach seiner Darstellung freies Phenylacridin. Eine saure essigsaure Lösung des Hydroxydes scheidet langsam Phenylacridin ab. Bernthsen[1]) beobachtete den Uebergang des Platinates der Ammoniumbase in das des Phenylacridins.

An der Luft oxydirt sich das Hydroxyd nicht und kann, vor Licht geschützt, jahrelang ohne Veränderung aufbewahrt werden. Auch Ferricyankalium greift es unter den Bedingungen, die zur Darstellung von Chinolonen eingehalten worden sind, nicht an.

Daraus ergibt sich die für die Theorie der Chinolonbildung wichtige Thatsache, dass die Chinoliniumhydroxyde, bei denen sowohl das α- als auch das γ-Wasserstoffatom durch organische Reste vertreten ist, nicht oxydirt werden.

Mit den verschiedenen Alkoholen reagirt das Hydroxyd mit derselben Leichtigkeit, wie das oben beschriebene α-Nitro-γ-Bromchinolinmethyliumhydroxyd, und gibt eine Reihe von prächtig krystallisirenden Alkoholaten.

Phenylacridinmethyliumäthylat $C_{19}H_{13}N(CH_3)(OC_2H_5)$
Schmelzpunkt 108°

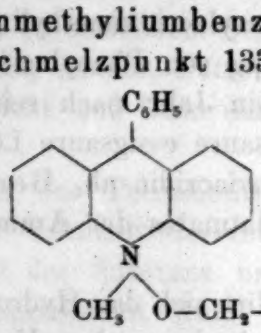
ist schon von Bernthsen als Hydroxyd[2]) beschrieben worden. Die Aethoxylgruppe in dieser Verbindung lässt sich sowohl durch Ansäuern und Destillation mit Wasserdämpfen, wobei der übergehende Alkohol die Jodoformreaction gibt, als auch bei Behandlung mit Eisessig durch Auftreten von Essigäther erkennen.

Als Zersetzungsprodukt in der Wärme gibt Bernthsen Methylalkohol an, der allerdings beim Phenylacridinmethyliumhydroxyd, als welches Bernthsen diesen Körper auffasste, zu erwarten war, aus einem Aethylalkoholat aber wohl nicht gut entstehen kann.

Von den übrigen Alkoholaten will ich an dieser Stelle nur noch das

[1]) Ber. 16, 1813.
[2]) Diese Abhandlung: S. 195.

Phenylacridinmethyliumbenzylalkoholat,
(Schmelzpunkt 133°)



anführen, da sein Kohlenstoffgehalt von demjenigen des Hydroxydes am weitesten abweicht.

Aus Benzol krystallisirt und an der Luft getrocknet, gaben 0,2360 Grm., mit CuO verbrannt, 0,7462 Grm. CO_2 und 0,1327 Grm. H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für: Benzylat $C_{27}H_{23}NO$.	Hydroxyd $C_{20}H_{17}NO$.
C	86,22	85,94	83,62 %
H	6,25	6,1	5,92 „

Zur Nomenclatur stickstoffhaltiger Kerne;

von

O. Widman.

Gegen die von mir vor mehreren Jahren gemachten Vorschläge, bezüglich der Nomenclatur[1]), sind bei einigen Gelegenheiten Einwände erhoben worden. Weil die Nomenclaturfrage für den Augenblick durch die Thätigkeit der bei der Weltausstellung in Paris gebildeten „Commission Internationale de la Nomenclature Chimique“ an der Tagesordnung ist, und zunächst in Folge des letzten Aufsatzes von Hantzsch[2]), finde ich mich veranlasst, das Wort wieder zu nehmen, um die gemachten Einwürfe, insoweit es erforderlich sein kann, zu beantworten und einige Modificationen und Ergänzungen meiner älteren Vorschläge zu machen.

Was nun zuerst die Kritik Knorr's[3]) betrifft, so berührt sie theils den Wohllaut, theils die Tragweite meiner Benennungen. Auf die Frage nach dem Wohllaute komme ich im Folgenden zurück. Jetzt will ich nur bemerken, dass die Aeusserung Knorr's, dass „mit Namen, wie „Phenisoiazol“

[1]) Dies. Journ. [2] **38**, 185. [2]) Ber. **24**, 3479.
[3]) Das. **22**, 2083.

gewiss die Grenze desjenigen, was dem Ohre und der Zunge zugemuthet werden kann, erreicht ist", mir nicht wenig übertrieben scheint. Man pflegt sonst eine Sprache als wohllautend zu betrachten in dem Masse, als Consonanten und Vocale abwechselnd auf einander folgen, und in diesem Worte ist gerade dies der Fall, wenn „oi" als Diphtong ausgesprochen wird. Mit Hinsicht auf Wohllaut ist jedoch der Geschmack so verschieden bei verschiedenen Menschen, dass darum zu streiten nicht der Mühe werth ist.

Gegen die Tragweite meines Systems bemerkt Knorr, dass es bei der Benennung von Verbindungen, welche mehrere Stickstoffkerne mit einander verbunden enthalten, z. B. Harnsäure, nicht ausreicht oder „sprachliche Ungeheuerlichkeiten" hervorbringen wird. Hierauf will ich antworten, dass meine Vorschläge es niemals auf solche Verbindungen, sondern nur auf diejenigen, welche einen Stickstoffkern enthalten, abgesehen haben. Es ist klar, dass man bei einer rationellen Nomenclatur für jene Reihe complicirter zusammengesetzte Verbindungen als Muttersubstanzen wählen und diesen ganz besondere, aus neuen Stämmen gebildete Namen geben muss. Schon jetzt auf dieses Gebiet sich einzulassen, ist aber zu früh, da man es noch nicht genug überblicken kann. Hieraus folgt aber durchaus nicht, dass es auch zu früh ist, schon jetzt sich über eine rationelle Nomenclatur für die grossen Gruppen von Verbindungen, welche nur einen Stickstoffkern enthalten, zu einigen. Dieses Gebiet kann nämlich schon völlig klar überblickt werden, und die beiden grossen Reihen müssen in jedem Falle auf wesentlich verschiedene Weise bezeichnet werden, wie es auch z. B. bei Benzol, Naphtalin und Anthracen geschehen ist[1]).

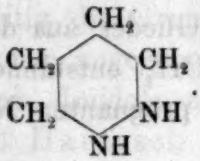
[1]) Uebrigens scheint mir folgender Passus in der Abhandlung Knorr's: „Die alten wohlklingenden Namen Pyrrol, Pyridin, Chinolin u. s. w. erfüllen ihren Zweck — gewiss besser, als die rationellen Bezeichnungen, welche Widman an ihre Stelle setzt" mindestens gesagt etwas unmotivirt, da ich in meinem ersten Aufsatze betreffs Pyridin, Chinolin, Acridin u. a. gesagt habe: „Natürlicher Weise ist es nicht meine Meinung, eine Namenänderung in diesen Körperreihen vorzuschlagen, da dies ganz unpraktisch und unnöthig wäre" und hinsichtlich Pyrrol und Indol: „Natürlich will ich nicht vorschlagen, diese zwei überaus gebräuchlichen Namen abzuändern."

Kurz vor dem Erscheinen meiner fraglichen Abhandlung hatte Hantzsch eine Nomenclatur gewisser stickstoffhaltiger Kerne, „Thiazole“ und „Oxazole“, vorgeschlagen. Anfangs umfassten diese seine Vorschläge nur ein kleines Gebiet, die fünfgliedrigen Kerne, welche ausser Kohlenstoff zwei fremdartige Radicale enthalten. Nachher hat er unter Festhalten an seinen zuerst gewählten Benennungen sein System über das ganze Gebiet stickstoffhaltiger Kerne ausgedehnt. Auf Grund seiner auch auf diesem Gebiete ausgezeichneten experimentellen Arbeiten ist Hantzsch ganz natürlich auch betreffs der Nomenclatur tonangebend geworden, und sein System hat grosse Anwendung gefunden.

Hantzsch und ich gehen beide im grossen Ganzen von denselben Principien aus, und sind von derselben Anschauungsweise geleitet. Dass wir nicht zu demselben Resultate gekommen sind, scheint mir dadurch erklärlich, dass Hantzsch nicht vom Anfange an das Gebiet in seiner ganzen Umfassung überblickt hat. Mit aller Anerkennung der talentvollen Weise, auf welche er gesucht hat, seine anfangs gewählten Namen aufrecht zu erhalten, kann ich jedoch im Interesse der Sache und aus Gründen, welche ich im Folgenden näher entwickeln werde, nicht meine Vorschläge den seinigen gegenüber fallen lassen.

Bekanntlich habe ich die sechsgliedrigen Kerne als Derivate von Benzol in der Weise aufgefasst, dass ein oder mehrere Kohlenstoffradicale von Stickstoff ersetzt worden sind. Ich bezeichne diese Derivate nach der Anzahl der Stickstoffatome als Monazine, Diazine, Triazine u. s. w., und definire Azin im Allgemeinen als eine Verbindung, die einen sechsgliedrigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von neun Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält. In diesem Punkte scheinen Hantzsch und ich völlig einig, da er sagt, dass diese Bezeichnung „ausserordentlich glücklich getroffen und allgemein befolgt“ ist.

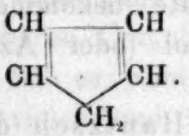
Wird nun ein Azin hydrirt, z. B. Orthodiazin (Oiazin), so entsteht ein Körper:



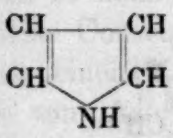
den ich in Uebereinstimmung mit dem gewöhnlichen Gebrauch als ein „Hexahydrodiazin" bezeichne.

Dieser Körper kann nicht nur als ein Hydrirungsprodukt von Diazin aufgefasst werden, sondern auch als ein Hexahydrobenzol, in welchem zwei CH_2-Gruppen von NH ersetzt worden sind.

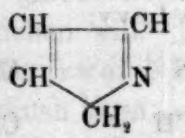
Die fünfgliedrigen Kerne betrachte ich in voller Uebereinstimmung hiermit als Derivate von der Muttersubstanz:



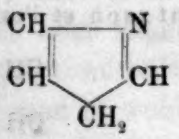
Auch in diesem Körper können nun ein oder mehrere Kohlenstoffradicale durch Stickstoff ersetzt werden. Nach der Anzahl der Stickstoffatome bekommt man „Monazole", „Diazole", „Triazole" u. s. w. „Azol" definire ich als eine Verbindung die einen fünfgliederigen, aus Stickstoff und Kohlenstoff bestehenden, von sieben Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält. Diese Definition ist so einfach und klar, wie man nur wünschen kann und völlig analog mit der des Azins. Nun enthält indessen die Muttersubstanz der fünfgliedrigen Kerne — man könnte sie „Carbol" nennen — eine CH_2-Gruppe, und zufolge dieser besonderen Natur kann Azol in nicht weniger als 3 verschiedenen Formen gedacht werden:



I.



II.



III.

Wie Hantzsch schon bemerkt hat, existirt indessen keine der Formen II und III und in der That ist auch nicht ein Polyazol von den Typen II und III bekannt.

„Azol" braucht somit thatsächlich nicht mehr als die Form I zu bezeichnen und bildet ein Glied von der folgenden

Reihe, in welcher alle Glieder aus der Muttersubstanz durch das Substituiren von CH_2 entstanden sind und mit ganz analogen, einfachen und prägnanten Namen benannt sind:

Azol. Oxol. Thiol[1]). Selenol.

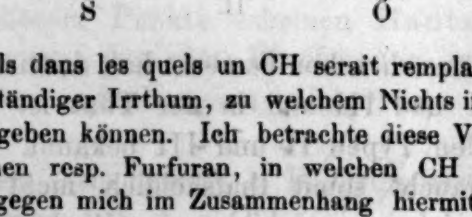
Von diesen Stammsubstanzen sind alle die übrigen denkbaren stickstoffhaltigen Kerne Derivate, gebildet durch das Ersetzen einer oder mehrerer CH-Gruppen durch N. Die neu eintretenden Stickstoffatome sind mit „Azo" zu bezeichnen und z. B. die Biderivate bekommen die Namen: (Azazol) Diazol, Azoxol, Azthiol (oder Azothiol), Azselenol (oder Azoselenol)[2]).

Dagegen hat nun Hantzsch die Einwendung gemacht, dass „die Silbe „Azo" correcter Weise für die Bezeichnung der Gruppe $(N)^{III}$ innerhalb der Ringe beschränkt bleiben

---

[1]) Hantzsch hat zuerst in der Literatur direct die Namen Oxol und Thiol für Furfuran und Thiophen ausgesprochen; ich möchte aber hervorheben, dass diese Namen ganz deutlich in meinen Benennungen Azoxol und Azthiol angedeutet sind und ich kann hinzufügen, dass ich mir vom Anfang an diese als Grundlage gedacht habe, was ich auch schon vor Jahren in der hiesigen chemischen Gesellschaft ausgesprochen habe. Der Grund, weshalb ich nicht in meiner ersten Abhandlung sie deutlich angegeben habe, war, dass ich nicht unnöthig die allgemein angenommene Nomenclatur vor den Kopf stossen wollte.

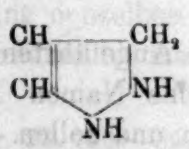
[2]) In der Publication der Commission Internationale de la Nomenclature chimique (Rapport de la sous-commission formée des Membres résidant à Paris) heisst es u. a.: „M. Widman considère le thiazol de Hantzsch et l'oxazol de Levy:



comme des pyrrols dans les quels un CH serait remplacé par S ou O." Dies ist ein vollständiger Irrthum, zu welchem Nichts in meiner Abhandlung Anlass hat geben können. Ich betrachte diese Verbindungen vielmehr als Thiophen resp. Furfuran, in welchen CH durch N ersetzt worden ist. Die gegen mich im Zusammenhang hiermit gemachten Einwürfe treffen mich deshalb nicht.

muss und nicht gleichzeitig die Gruppe (NH) characterisiren darf." Also wäre der oben angegebene Typus I nicht Azol, sondern nach Hantzsch Imidol zu benennen. In diesem Punkte bin ich nicht mit Hantzsch einverstanden. Dass die Benennung Azol nach meiner Definition des Azols auch für den Typus I ganz correct ist, kann wohl nicht abgeleugnet werden. Hantzsch hat selbst keine Definition für „Azol" gegeben und wie er diese formuliren will, weiss ich nicht. Sicher aber ist es, dass diejenige, welche er unter solchen Voraussetzungen geben kann, nicht so klar und einfach wird, wie die meinige. Mir scheint, dass er hier einen Gesichtspunkt hat einführen wollen, der nicht hieher gehört und dessen consequentes Beachten zu einer ganz unnöthigen und schweren, ja sogar kaum durchführbaren Complication leitet. Bei der Bezeichnung der Kerne ist es wohl genügend, wenn man deutlich angibt, aus wie vielen und welchen Elementen der Kern besteht; ob der Stickstoff als N oder NH vorhanden ist, ist eine ganz besondere Sache, die sich übrigens auf Grund der Natur der Muttersubstanz selbst kund gibt.

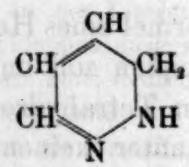
Ich habe oben die Formel eines Hexahydrodiazins angeführt. Nach Hantzsch's Principien soll nun diese Verbindung nicht auf diese Weise, sondern Tetrahydrodiimidin benannt werden. Wenn nämlich „Azo-" unter keinen Verhältnissen innerhalb der Gruppe der fünfgliederigen Kerne angewendet werden kann, um die Gruppe NH zu characterisiren, so darf man es wohl „correcter Weise" auch nicht innerhalb derjenigen der sechsgliederigen thun. Es erscheint doch wenig angemessen und durchsichtig, das Hexahydroderivat des Diazins Tetrahydrodiimidin zu nennen. Ich glaube auch nicht, dass Hantzsch selbst diese Consequenz ziehen will. Wird es aber zugegeben, dass man einen Kern, der zwei NH-Gruppen enthält, mit Beihülfe von „Azo" bezeichnen kann, so soll man es wohl auch in den Fällen erlauben, wo es sich um nur eine handelt. Wie ist übrigens ein „Dihydropyrazol" von der Formel:



zu bezeichnen? Nennt man es Dihydroimidazol, so werden zwei identische Stickstoffradicale in dem Kernnamen auf zwei verschiedene Weisen bezeichnet, was demjenigen unliebsam sein muss, welcher die Anforderung aufstellt, dass in dem Kernnamen auch ausgedrückt werden soll, ob der Stickstoff als $(N)^{III}$ oder NH vorhanden ist. Mit einem strengen Festhalten an Hantzsch's Principien kann man in der That diese Verbindung nicht benennen, wenn man nicht zu der fast ungereimten Benennung „Monohydrodiimidol", seine Zuflucht nehmen will.

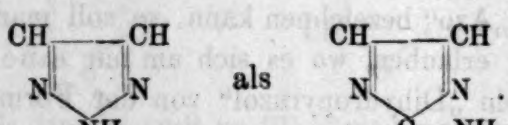
Hantzsch sagt in seiner Abhandlung: „Die eben berührte Inconsequenz zeigt sich in unliebsamer Weise bereits bei der Bezeichnung der fünfgliedrigen Ringe von der Formel $C_3H_3(NH)N$. Dieselben besitzen allerdings zwei, aber völlig ungleichwerthige Stickstoffatome, müssen aber nach Widman trotzdem Diazole genannt werden."

Hierauf antworte ich, dass es in jedem Falle nicht „unliebsamer" ist, als wenn man, was wohl auch Hantzsch thun muss, die Verbindung:



als ein Dihydrodiazin bezeichnet, in welchem Falle das Verhältniss ganz dasselbe wird. Mich trifft dieser Vorwurf wegen Inconsequenz nicht, da ich bei der Benennung der Kerne gar keine Rücksicht darauf nehme, in welcher Form der Stickstoff zugegen ist.

Uebrigens führt die Anwendung von „Imido" zu Zweideutigkeit. „Imidodiazol" bezeichnet z. B. ebensowohl



Auf Grund des nun Angeführten glaube ich meine Definition für Azol und meine Namen Diazol, Triazol etc. aufrecht erhalten zu können und sollen.

Uebrigens kann ich nicht umhin, meinerseits einige Bemerkungen gegen Hantzsch's System zu machen.

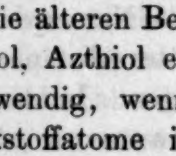
Hat man die Nomenclatur einer gewissen Reihe gebildet, so hat man bisher den glücklichen und keinesweges nunmehr verwerflichen Weg eingeschlagen, zunächst eine Muttersubstanz als Ausgangspunkt zu erwählen und dann alle hierher gehörenden Verbindungen als Derivate derselben zu betrachten. Als Muttersubstanz wählt man einen Körper, der, möglichst einfach zusammengesetzt, eine bestimmte Constitution aufweist, und aus welchem sich eine Reihe von Derivaten mit Leichtigkeit ableiten lässt. Diese werden bekanntlich in der Weise bezeichnet, dass die Namen der substituirenden Gruppen vor den Namen der Muttersubstanz gesetzt werden.

Aus den Benennungen: Imidazol, Oxazol, Thiazol zu schliessen, denkt sich Hantzsch „Azol" als Muttersubstanz aller Stickstoffkerne (auch der schwefel- und sauerstoffhaltigen) was ausserdem mit voller Deutlichkeit aus seinen von Claisen nicht ohne gute Gründe als wenig empfehlenswerth bezeichneten Schemata für die Angaben der Stellungen der äusseren Substituenten hervorgeht[1]). Nun hat indessen das Hantzsch'sche „Azol" keine bestimmte Constitution, sondern tritt in zwei verschiedenen Formen (II und III siehe oben) auf, von welchen keine in der That existirt und aller Wahrscheinlichkeit nach auch nicht existenzfähig ist. Die Ableitung findet auch gezwungen statt, da von den vier übrig gebliebenen Kohlenstoffradikalen in jedem besonderen Falle nur eines, die CH_2-Gruppe, durch NH, S, O etc. ersetzt werden kann.

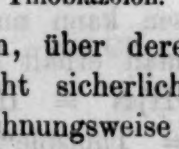
In seiner letzten Abhandlung sagt zwar Hantzsch: „Meine Nomenclatur derartiger Fünfringe ist begründet auf den correcten Bezeichnungen Imidol für Pyrrol, Thiol für Thiophen und Oxol für Furfuran. In diesen kann nunmehr aber (CH) durch (N) ersetzt werden, und man erhält so die sehr durchsichtigen Namen für $C_3H_3(NH)N$ = Imidole, $C_3H_3(O)N$ = Oxazole und $C_3H_3(S)N$ = Thiazole". Mit diesen Worten hat er ganz denselben Standpunkt wie ich eingenommen, es ist nur auffallend, dass er nicht erkannt hat,

[1]) Vergl. Claisen, Ber. 24, 3905—3906.

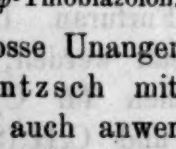
dass der Schluss nicht im logischen Verhältnisse zu den Prämissen steht, denn aus diesen folgen die Namen Azimidol (Diazol), Azoxol und Azthiol, d. h. gerade die von mir vorgeschlagenen, nicht die von ihm angewendeten. Mir scheint es als wäre der eigentliche Inhalt der citirten Aeusserung eine Anerkennung davon, dass Hantzsch nunmehr selbst einsieht, dass das Azol (Typus II und III) sich nicht zur Basis für ein Nomenclatursystem eignet, sondern dass als Muttersubstanzen gerade die oben (Seite 204) angegebenen Körper Azol (Typus I), Oxol, Thiol und Selenol aufgefasst werden müssen. Aber warum nicht unter solchen Verhältnissen auf einmal den Schritt ganz thun und die älteren Benennungen in die correcten und folgerichtigen: Azoxol, Azthiol etc. ändern? Dies scheint in der That ganz nothwendig, wenn man zu Derivaten gelangt, die mehrere Stickstoffatome in dem Kerne zusammen mit Sauerstoff, Schwefel u. s. w. enthalten. Die Verbindung



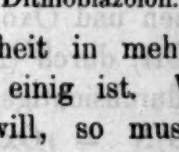
ist z. B. nach Hantzsch Oxydiazol zu benennen; dieser Name bezeichnet aber auch die Verbindung $(C_3H_3N_2)OH$. Zu welchen Consequenzen diese Nomenclatur führt oder mindestens Anlass geben kann, geht am deutlichsten hervor aus Freund's Aufsatze[1]) in dem mir eben zugegangenen Hefte der Berichte, worin er „in Anlehnung an die Nomenclatur Hantzsch's" folgende Namen anwendet:



Thiobiazolon.



ψ-Thiobiazolon.



Dithiobiazolon.

Namen, über deren grosse Unangemessenheit in mehrfacher Hinsicht sicherlich Hantzsch mit mir einig ist. Welche Bezeichnungsweise man auch anwenden will, so muss man wohl doch die Anforderung festhalten, dass in den Namen die Glieder des Kerne von den übrigen substituirenden Gruppen bestimmt unterschieden werden.

[1]) Ber. 24, 4718.

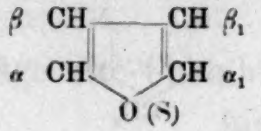
Um die Stellungsisomerie zunächst innerhalb der sechsgliedrigen Kerne zu kennzeichnen, habe ich, wie bekannt, die in der Benzolreihe gewöhnlichen Ausdrücke Ortho, Meta und Para benützt. Hantzsch hat nun statt derselben die neuen Präfixe „Syn", „Anti" und „Amphi" vorgeschlagen — dieselben, welche von ihm angewandt worden sind, um die Stereoisomeren der Oxime zu unterscheiden, wo sie ausserordentlich wohl passen und treffliche Dienste leisten werden. Auf dem fraglichen Gebiete kann ich jedoch nicht finden, dass durch einen solchen Tausch irgend ein Vortheil gewonnen wird. In dem Falle von im Uebrigen gleichen Vorschlägen auf beiden Seiten sollte aber hier wie sonst die Anciennität den Vortritt bestimmen. Gegen meine abgekürzten Namen Oiazin, Miazin und Piazin sind indessen Bedenklichkeiten, namentlich betreffs des Wohllautes ausgesprochen worden, zuletzt von Hantzsch. Miazin und Piazin erfüllen wohl jedoch alle mässigen Ansprüche und betreffend „Oiazin" will ich nur hervorheben, dass die chemischen Namen überhaupt von griechischen Stämmen gebildet sind, und dass Oiazin gar nicht ungriechisch klingt, da griechische Wörter sehr oft gerade mit dem Diphtong „Oi" beginnen. Ich darf deshalb glauben, dass diese Namen wohl angewendet werden könnten, besonders da sie in chemischer Hinsicht beträchtliche Vortheile darbieten, und ich stütze diese Annahme auf private Aussprüche mancher, auch deutscher Fachgenossen.

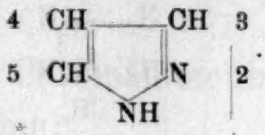
Auch bei den fünfgliederigen Kernen habe ich zum Zwecke der Einheit und Einfachheit die Anwendung der Präfixe Ortho und Meta vorgeschlagen, obwohl ich zugebe, dass sie hier nicht ebenso gut wie bei den sechsgliedrigen passen und hier zu Benennungen führen, die in ihrer abgekürzten Form bezüglich deutlicher Aussprache in gewissen Fällen (z. B. Oazthiol, Oazoxol) etwas zu wünschen übrig lassen. Hier sind deshalb die Hantzsch'schen Vorschläge besser begründet. Syn, Anti und Amphi erlauben aber keine Abkürzungen, und die Namen werden „schleppend", während in Betreff der Tragweite nicht viel gewonnen wird. Hantzsch hat freilich zu zeigen gesucht, dass man mit seinen Präfixen auch trisubstituirte fünfgliedrige Kerne unterscheiden kann. Er führt 3 von den 6 denkbaren Formen der Triazole an, und benennt sie „Syn-

azimidazol", „Synimidodiazol" und „Amphimidodiazol". Wie die vierte von den Formen, in welcher eine Gruppe NH vorhanden ist:

heissen würde, gibt er nicht an und man geräth in Verlegenheit, wenn man selbst die Namen construiren will. Möglicherweise würde es „Antimidosyndiazol" oder „Syndiazantimidol" werden. Mir scheint diese Bezeichnungsweise wenig durchsichtig und nicht empfehlenswerth. Dass z. B. „Synazimidazol" und „Synimidodiazol" einander in der Zusammensetzung so ausserordentlich nahe stehen, dass der Unterschied nur in der verschiedenen Stellung eines Wasserstoffatomes liegt, ist schwierig aufzufassen, und gewiss muss man es als bedenklich characterisiren, die Stellungsisomerie innerhalb eines Kernes durch ganz verschiedene Kernnamen zu bezeichnen. Ausserdem reicht diese Benennungsweise für alle Fälle gar nicht aus, wie freilich noch minder die meinige, welche sich nur auf die Biderivate erstreckt hat.

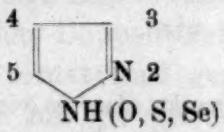
Selbst bin ich nun immer mehr zu der Ueberzeugung gekommen, dass man in Rücksicht auf den Wohllaut oder die Länge der Namen oder die Tragweite des Systems stets auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen wird, sobald man mit besonderen Silben die Stellen der in den Kernen befindlichen Radikale angeben will. Ich möchte deshalb einen übrigens sehr nahe liegenden Vorschlag machen, durch welchen in der That alle Schwierigkeiten gelöst werden; nämlich statt der Präfixen Buchstaben oder Ziffern anzuwenden. Namentlich bei den fünfgliedrigen Kernen, wo man in dem zweiwerthigen Radikale einen fixen Ausgangspunkt hat, aber auch bei den sechsgliederigen, lässt sich dieses mit aller wünschenswerthen Schärfe thun. Sei es, dass man sich zu Buchstaben oder Ziffern entschliesst, man kann sich an schon bestehende Verhältnisse anschliessen. Einerseits hat man das bekannte Furfuran- oder Thiophenschema, andererseits das von Knorr eingeführte Pyrazolschema:

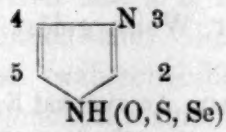




Von diesen beiden ist das Zifferschema unzweifelhaft das zweckmässigste, die Namen sind kürzer und bequemer auszusprechen und es bietet sich der bestimmte Vortheil dar, dass auch die zweiwerthige Gruppe bezeichnet ist. Die Entwickelung ist auch in dieser Richtung bei Naphtalin verlaufen, wo man mit der Anwendung des griechischen Alphabets begann, nun aber so gut wie allgemein zu dem Ziffersystem übergegangen ist. Ein und dasselbe Princip ist bei allen Kernen mit mindestens zwei Kernsubstituenten anzuwenden und erlaubt nicht nur die Angabe von deren Stellungen, sondern auch von denen aller zufälliger äusserer Substituenten. Auf diese Weise kann man übrigens mit derselben Leichtigkeit jeden beliebigen Kern benennen. Scharf festzuhalten ist nur, dass die zweiwerthige Gruppe stets mit 1 bezeichnet wird.

Die fünfgliederigen Kerne mit zwei fremdartigen Radikalen bekommen so folgende Namen:





1,2 Diazol	1,3 Diazol
1,2 Azoxol	1,3 Azoxol
1,2 Azthiol (Azothiol)	1,3 Azthiol
1,2 Azselenol (Azoselenol)	1,3 Azselenol

und die Triazole:

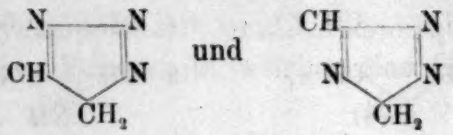
Nach Hantsch:

Synazimidazol. Synimidodiazol. Amphimidodiazol. ?

Nach Widman:

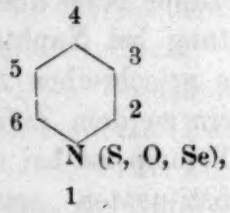
1, 2, 5 Triazol. 1, 2, 3 Triazol. 1, 2, 4 Triazol. 1, 3, 4 Triazol,

ja sogar die hypothetischen Formen:



können ebenso leicht und zwar als 2, 3, 4 Triazol und 2, 3, 5 Triazol benannt werden.

Bei den sechsgliederigen Kernen hat man in Uebereinstimmung hiermit das folgende Schema:



und die von mir schon früher vorgeschlagenen Namen Diazin, Azoxin[1]) (Diazoxin etc.), Azthin (oder Azothionin) und Azselenin in Anwendung zu bringen.

In Bezug sowohl auf Wohllaut als Tragweite dürften alle bisher ausgesprochenen Bedenklichkeiten gegen meine Nomenclatur durch diese Modification beseitigt sein. Könnte man sich über deren Durchführung einigen, so glaube ich, dass diese immer mehr verwickelte und verwirrte Frage in befriedigender Weise gelöst werden wird.

---

[1]) Gegen „Azoxin" hat Knorr bemerkt, dass es leicht mit „Azoxim" Tiemann's verwechselt werden kann. Das kann möglich sein; die Namen sind jedoch nicht ganz gleich und „Azoxim" gibt keine klare Vorstellung von der Constitution der damit bezeichneten Verbindungen und muss deshalb früher oder später einer rationelleren Bezeichnung weichen. „Oxazin" führt zu „Oxydiazin", „Oxytriazin" u. s. w., welche Namen zweideutig sind.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

IV. Ueber Rhodanchromammoniakverbindungen[1]).

I.

Die Verbindungen, welche hier beschrieben werden sollen, schliessen sich den Chromammoniakverbindungen an, von welchen ich früher zwei Reihen, Roseochrom- und Xanthochromverbindungen untersucht habe[2]), während die übrigen Reihen in sehr umfassender und eingehender Weise von S. M. Jörgensen untersucht worden sind, durch dessen Arbeiten besondere Klarheit über die Constitution der Metallammoniakverbindungen gewonnen ist.

Im Gegensatz zu den übrigen Chromammoniakverbindungen sind die Rhodanverbindungen früher nur wenig untersucht worden, obwohl sie nach den vorliegenden Untersuchungen sehr merkwürdige Eigenschaften besitzen und u. a. in gewissen Richtungen den Doppelcyaniden ähnlich sind, deren Constitution, wie Blomstrand gezeigt hat, wahrscheinlich gewisse Aehnlichkeiten mit der der Metallammoniakverbindungen darbietet. Da die Constitution der Doppelcyanide mit der von vielen anderen Doppelsalzen analog sein muss, war es von Interesse die Rhodanchromammoniakverbindungen als Zwischenglieder zwischen den Metallammoniakverbindungen und den Doppelcyaniden zu untersuchen, um dabei möglicherweise später die Frage über die Constitution der Doppelsalze zu erörtern. Zunächst mussten aber die Rhodanchromammoniakverbindungen selbst näher untersucht werden, um die Kenntniss dieser Verbindungen zu erweitern und dabei eine sichere Grundlage für die weiteren Untersuchungen zu erhalten.

---

[1]) Diese Abhandlung ist ausführlich in den Schriften der königl. dänischen Akademie der Wissenschaften [6] 7, 5 1891 gedruckt; die Resultate wurden der Akademie im November 1890 mitgetheilt.

[2]) Dies. Journ. [2] 23, 26 und 24, 74.

Es ist der erste Abschnitt einer solchen Arbeit, der hier vorliegt, und in diesem wird besonders die von Reinecke[1]) dargestellte Rhodanchromammoniakverbindung, welche im Folgenden als Ammonium-Diaminchromrhodanid bezeichnet wird, näher beschrieben, während auch die von Morland[2]) im Jahre 1861 erwähnte Verbindung vorläufig angeführt wird.

Der erste, welcher eine Rhodanchromammoniakverbindung darstellte, war J. Morland[2]); er bereitete diese Verbindung durch Schmelzen von Rhodanammonium unter Zusatz von gepulvertem Kaliumbichromat; die Schmelze wurde mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann aus Alkohol umkrystallisirt; nach dem Trocknen der Verbindung bei 120° entsprach ihre Zusammensetzung der Formel $Cr2NH_3(SCN)_3 . H_2O$.

Die einzige Untersuchung, welche später über Rhodanchromammoniakverbindungen ausgeführt worden ist, rührt von Reinecke[3]) her. Die von ihm dargestellte Verbindung zeigte nicht die von Morland angegebene Zusammensetzung, sondern entsprach der Formel $Cr2NH_3(SCN)_3 . NH_4SCN$. Dieses abweichende Resultat rührt, wie eine Vergleichung der Arbeiten der beiden genannten Forscher zeigt, wahrscheinlich von einer verschiedenen Behandlung des Reactionsproduktes her, und es liegen unzweifelhaft zwei verschiedene Verbindungen vor; wie später gezeigt wird, war das von Morland untersuchte Produkt wahrscheinlich keine reine Verbindung, sondern ein Gemisch.

Vergleicht man, indem man Reinecke's Untersuchungen zu Grunde legt, die Eigenschaften der Rhodanchromammoniakverbindungen mit denen der übrigen Kobalt- und Chromammoniumverbindungen, so wird man eine wesentliche Verschiedenheit finden. Während den meisten der früher bekannten Chromammoniakverbindungen bekannte Kobaltammoniakderivate entsprechen, ist dies nicht für das Ammonium-Diaminchromrhodanid der Fall. Doch kann es nicht der Aufmerksamkeit entgehen, dass die letztgenannte Verbindung in ihrer Zu-

---

[1]) Ann. Chem. 126, 113.

[2]) Journ. chem. soc. 13, 252. [3]) A. a. O.

sammensetzung dem von Erdmann[1]) dargestellten „salpetrigsauren Diaminkobaltoxyd mit salpetrigsaurem Ammoniak", welches auch Ammoniumdiaminkobaltnitrit genannt wird, analog ist:

$Cr2NH_3(SCN)_3 . NH_4SCN$	Reinecke's Salz;
$Co2NH_3(NO_2)_3 . NH_4NO_2$	Erdmann's Salz.

Chrom entspricht hier dem Kobalt und die Gruppe SCN der Gruppe NO_2, woraus wieder folgt, dass die Cyangruppe in Reinecke's Salz dem Radikal der Salpetrigsäure, NO, in Erdmann's Salz entspricht, oder dass die Schwefelatome des ersteren den amphogenen Sauerstoffatomen des letzteren Salzes entsprechen[2]).

Die Analogie zwischen NO_2 und SCN in diesen Salzen erinnert an die Analogien zwischen Doppelnitriten und Doppelcyaniden; Kalium- (oder Ammonium)diaminkobaltnitrit kann mit Kaliumkobaltnitrit verglichen werden:

$Co(NO_2)_3 . 3KNO_2$	Kaliumkobaltnitrit.
$Co(NO_2)_3 . 2NH_3 . KNO_2$	Kalium-Diaminkobaltnitrit;

anstatt $2KNO_2$ im Kaliumkobaltnitrit finden sich $2NH_3$ in Erdmann's Kaliumsalz; analog hier mit kann das Ammonium-Diaminchromrhodanid mit der Eisenverbindung $Fe(SCN)_3 . 3KSCN$ verglichen werden, indem Chrom statt Eisen, $2NH_3$ für 2KSCN und NH_4 für K eintreten.

Da Erdmann's und Reinecke's Salze in mehreren Richtungen (s. u.) auch den gewöhnlichen Metallammoniakverbindungen ähnlich sind, so wird eine Untersuchung ihres Verhaltens vielleicht auch Licht über die Constitution der Doppelcyanide und Doppelsalze werfen und vielleicht eine mehr einheitliche Auffassung der Constitution mehrerer complicirten Verbindungen bewirken.

Dass solche Radikale, wie NH_3 in den Metallammoniakverbindungen durch Salzmoleküle ersetzt werden können, welche daher auch in diesen Fällen als Radikale auftreten müssen, hat vielleicht scheinbar etwas befremdendes; doch muss daran erinnert werden, dass Müller Doppelcyanide dargestellt hat, die von

[1]) Dies. Journ. **97**, 385.

[2]) Ueber die Constitution von Erdmann's Salz vergl. Blomstrand, Chemie der Jetztzeit S. 355.

den gewöhnlichen dadurch abweichen, dass sie anstatt 1 Mol. KCN das Radikal CO enthalten, z. B. Carbonylferrocyankalium, $K_2FeCy_5(CO) + 7H_2O$, welches in dieser Weise von Ferrocyankalium, K_4FeCy_6, abgeleitet worden ist.

Näheres über diese Verhältnisse wird am Schluss dieser Abhandlung angeführt werden.

Ammonium-Diaminchromrhodanid.

(Reinecke's Salz.)

$Cr2NH_3(SCN)_3 . NH_4SCN . H_2O.$

Dieses Salz wird gleichzeitig mit Morland's Salz in folgender Weise erhalten:

200 Grm. Rhodanammonium werden in einer Porcellanschale über einem kräftigen Bunsenbrenner geschmolzen; unter Umrühren tritt bald völliges Schmelzen ein; dann fügt man in kleinen Portionen etwa 40 Grm. feingepulvertes Kaliumbichromat hinzu, indem man die Masse stetig umrührt; wenn die heftige Reaction nachlässt, lässt man das Produkt völlig abkühlen, indem man während des Abkühlens umrührt, so lange es die Consistenz der Masse zulässt. Nach dem Abkühlen wird die rothe, feste Masse wiederholt mit kleinen Mengen kalten Wassers unter stetigem Umrühren behandelt; mit jeder Portion, welche in ein Becherglas abgegossen wird, folgt dann eine bedeutende Menge der durch den Process gebildeten ungelösten Salze. Wenn zuletzt das ganze Reactionsprodukt in dieser Weise behandelt worden ist, und alles sich im Becherglase befindet, setzt sich das rothe Pulver beim Stehen bald ab und bildet eine hohe Schicht auf dem Boden des Gefässes. Die Flüssigkeit wird dann scharf abgegossen, der Niederschlag auf das Filter gebracht und einige Male mit wenig kaltem Wasser gewaschen, bis das Filtrat roth (nicht gelb von unzersetztem Bichromat) ist; dann wird der Niederschlag mit der Pumpe so trocken wie möglich gesogen und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute ist sehr reichlich.

Dieses Rohprodukt ist ein Gemisch von Morland's und Reinecke's Salze; diese werden dann in folgender Weise

getrennt: Das Rohprodukt wird im Filter mit kaltem Wasser behandelt; dabei geht vorzüglich Reinecke's Salz in Lösung, während Morland's Salz im unreinen Zustande zurückbleibt; aus dem Filtrat, welches demnach aus einer gesättigten Lösung von Reinecke's Salz besteht, wird Ammonium-Diaminchromrhodanid durch langsames Zufügen einer concentrirten Salmiaklösung unter Umrühren gefällt. Das in dieser Weise gefällte Salz ist schön glänzend krystallisirt; filtrirt man umgekehrt die rothe Lösung in überschüssige Salmiaklösung nieder, so wird der Niederschlag in der Regel bald matt pulverförmig. Der glänzend krystallinische Niederschlag wird baldigst auf das Filter gebracht und mit der Pumpe von der salmiakhaltigen Flüssigkeit befreit; dann wird mit kaltem Wasser gewaschen, wobei ziemlich viel des Salzes in Lösung geht, und an der Luft getrocknet.

Von dem auf dem oben erwähnten Filter gebliebenen, in Wasser schwer löslichen Salze lässt sich Morland's Salz durch schnelles Lösen in beinahe siedendem Wasser, Filtriren und Erkalten der heissen Lösung erhalten; durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist lässt sich das Salz reinigen.

Doch lässt sich auch aus dem schwer löslichen Morland'schen Salz Ammonium-Diaminchromrhodanid gewinnen, und so alles in dieses Produkt überführen, wenn man Morland's Salz in verdünntem Ammoniakwasser (0,96) unter Erwärmen löst, und dann zur heissen Lösung eine kalte concentrirte Salmiaklösung hinzufügt; beim Umrühren fällt ein glänzend krystallinischer Niederschlag aus, der sicher mit Reinecke's Salz identisch ist.

Das in obiger Weise dargestellte Ammonium-Diaminchromrhodanid ist in der glänzend krystallinischen Form nicht wasserfrei, wie Reinecke es bei Krystallisation aus wässeriger Lösung erhalten hat, sondern enthält 1 Mol. Wasser, welches wahrscheinlich wie das Wassermolekül in den Roseosalzen, also als Radikal OH_2 gebunden ist. Dieses Wasser geht bei 100° fort, wird aber wieder an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur aufgenommen.

Betrachten wir die Löslichkeitsverhältnisse von Morland's und Reinecke's Salz, so finden wir, dass viel darauf hindeutet, dass das erst genannte Salz der Purpureochrompentamin

das letztgenannte der Chlorochromtetraminreihe entspricht. Morland's Salz ist vollkommen so schwer löslich als Chloropurpureochromchlorid, Reinecke's dagegen viel leichter löslich; auch die Farbe der Lösungen weist darauf hin.

Unter dem Mikroskope zeigt sich Ammonium-Diaminchromchlorid in der glänzend krystallinischen Form als rectanguläre Tafeln, die häufig zerrissen sind oder abgeschnittene Ecken besitzen; es ist in absolutem Aether unlöslich; wenn Reinecke angibt, dass es in Aether löslich ist, muss dies darauf beruhen, dass er weingeisthaltigen Aether angewandt hat; in Wasser löst es sich mit dunkel rubinrother Farbe, auch in Weingeist ist es löslich.

Die Farbe des Salzes in trockenem Zustande entspricht nach Radde's Scala Purpur 260.

Die bei gewöhnlicher Temperatur bereitete wässerige Lösung des Salzes gibt folgende Reactionen:

Quecksilberchlorid gibt einen rosenrothen Niederschlag, welcher von Reinecke untersucht worden ist. — Kupfersulfat gibt nach Zusatz von schwefliger Säure einen gelben Niederschlag von Cupro-Diaminchromrhodanid, welcher ebenfalls von Reinecke untersucht worden ist. Derselbe Niederschlag erscheint übrigens auch, wenn schweflige Säure nicht hinzugefügt worden ist, kommt aber dann nur allmählich. — Bleiacetat und Silbernitrat liefern die von Reinecke beschriebenen Niederschläge.

Wismuthchlorid verhält sich in folgender Weise: Fügt man zu einer Chlorwismuthlösung, die nur so viel freie Salzsäure enthält, dass die Lösung mit wenig Wasser einen Niederschlag gibt, eine bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid, so wird ein gelber Niederschlag eines basischen Wismuthsalzes gebildet, welcher durch Waschen mit Wasser mehr und mehr zersetzt wird, indem das Filtrat roth ist, während der Niederschlag zuletzt weiss wird.

Chlorcadmium gibt einen rothen, krystallinischen Niederschlag, der in heissem Wasser etwas löslich ist. Antimontrichlorid in schwach salzsaurer Lösung gibt einen hellrothen Niederschlag; auch Zinnchlorür gibt einen Niederschlag.

Die Salze der durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung fällbaren Metalle werden somit alle von Am-

monium-Diaminchromrhodanid gefällt; die gebildeten Niederschläge sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme des Cadmiumniederschlages, welcher sehr schwer löslich ist.

Bezüglich der durch Schwefelammonium fällbaren Metalle sei folgendes angeführt:

In einer concentrirten Lösung von Kobaltchlorid bringt Reinecke's Salz einen glänzend krystallinischen Niederschlag hervor, der leicht durch Zusatz von Wasser gelöst wird und sich daher nicht in verdünnteren Lösungen bildet; unter dem Mikroskope bildet er zerrissene Tafeln.

In einer concentrirten Lösung von Nickelchlorid bildet sich in derselben Weise ein glänzender Niederschlag, welcher, wenn die stark grüne Nickellösung im Ueberschuss zugegen ist, stahlgrau und metallglänzend erscheint, in Wirklichkeit aber roth und seideglänzend ist, was sich durch Abfiltriren oder durch Zusatz von überschüssigem Salz Reinecke's zeigt.

Auch in concentrirten Lösungen von Ferro- und Ferrichlorid und Manganchlorid werden ähnliche, wasserlösliche Niederschläge erhalten; in einer concentrirten Zinkchloridlösung bildet sich ein Niederschlag, der etwas schwerlöslich ist.

Die Salze der durch Schwefelammonium (nicht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung) fällbaren Metalle geben demnach nur in concentrirten Lösungen mit Ammonium-Diaminchromrhodanid leichtlösliche Niederschläge.

In einer gesättigten Chlorbaryumlösung bringt Ammonium-Diaminchromrhodanid einen rothen, glänzenden Niederschlag hervor, der in Wasser leicht löslich ist.

In concentrirten Lösungen von Kalium-, Natrium- und Rubidiumchlorid gibt Ammonium-Diaminchromrhodanid in gesättigter Lösung rothe, glänzend krystallinische Niederschläge, die in Wasser leicht löslich sind und sich daher in verdünnten Lösungen nicht bilden. In einer concentrirten Lösung von Cäsiumchlorid wird ein matter, krystallinischer Niederschlag erhalten, der schwer löslich ist und sich daher auch in verdünnteren Lösungen nach Umschütteln bildet. Kalium- und Natrium-Diaminchromrhodanid sind von Reinecke untersucht; er erhielt sie aber in anderer Weise.

In einer Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat erzeugt eine gesättigte Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid nach Umschütteln keinen bleibenden Niederschlag; wendet man eine vollständig gesättigte Lösung des Hydroxylaminsalzes an und lässt man die Lösung des Ammoniumsalzes vorsichtig zufliessen, so dass sie oben an der Hydroxylaminlösung schwimmt, so bildet sich an der Grenze der beiden Flüssigkeiten ein glänzend krystallinischer Niederschlag.

In Auflösungen von Salzen der meisten gewöhnlichen stickstoffhaltigen organischen Basen gibt Ammonium-Diaminchromrhodanid Niederschläge von entsprechenden Verbindungen, indem das NH_3 der Ammoniumgruppe durch die organische Basis ersetzt wird; besonders bilden die Alkaloide solche Verbindungen, die schwer löslich sind. Mehrere dieser Verbindungen habe ich untersucht und in dem Folgenden beschrieben.

Auch mehrere Metallammoniakverbindungen werden von Reinecke's Salz gefällt, welches auch in dieser Beziehung an Erdmann's Salz erinnert.

So gibt eine nicht zu concentrirte, in der Kälte bereitete Lösung von Luteokobaltnitrat mit Ammonium-Diaminrhodanid einen chamois gefärbten, feinkrystallinischen Niederschlag, während Chloropurpureochromchlorid und Chloropurpureokobaltchlorid damit rothe krystallinische Niederschläge liefern. Chlorochromtetraminchlorid gibt in gesättigter Lösung einen glänzend krystallinischen Niederschlag.

Wie Reinecke's Salz in diesen Beziehungen an Erdmann's Salz (Kalium-Diaminkobaltnitrit) erinnert, so zeigt dieses gegenüber einigen stickstoffhaltigen organischen Basen ein Verhalten, welches an Reinecke's Salz erinnert; eine bei 30° zubereitete Lösung von Erdmann's Salz gibt sowohl mit Trimethylaminchlorhydrat (nach dem Stehen) als mit Strychninnitrat gelbe krystallinische Niederschläge.

Die Reactionen, welche Morland's Salz zeigen, und die später näher beschrieben werden, sind den oben für Reinecke's Salz angegebenen sehr ähnlich; daher sind beide Salze sicher von verwandter Constitution und Natur, und die von Mor-

land für sein Salz angegebene Formel ist aus diesem Grunde nicht wahrscheinlich; vorläufige Untersuchungen, die ich ausgeführt habe, machen es wahrscheinlich, dass Morland's Salz die Formel $Cr4NH_3(SCN)_3 . NH_4SCN$ besitzt und demnach Ammonium-Tetraminchromrhodanid ist; es fällt stickstoffhaltige organische Basen, ist aber sehr schwer löslich. Ich werde später diese Verbindung näher beschreiben.

Reinecke's Salz sowohl als seine Derivate werden beim Kochen mit Wasser allmählich vollständig zersetzt; noch schneller geht die Zersetzung, wenn ein wenig Natron oder Ammoniak dem Wasser zugefügt wird. Auch durch Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Salz zersetzt.

Eine gesättigte wässerige Lösung von Reinecke's Salz absorbirt in $1^1/_2$ Cm. dicker Schicht alles Licht im Spektrum mit Ausnahme des rothen Lichtes von ein wenig vor C bis gegen D; nach dem Verdünnen mit ihrem gleichen Volum Wasser, lässt die Lösung auch das gelbe Licht hindurch gehen; durch weiteres Verdünnen zeigt sich auch der violette Theil des Spektrums; am längsten werden die grünen und die am nächsten liegenden blauen Theile des Spektrums absorbirt; eine stark verdünnte Lösung zeigt daher schwache Absorption um E, zum Theil in derselben Gegend des Spektrums wie Kaliumpermanganat.

Beim Erhitzen auf höhere Temperatur verhält sich Ammonium-Diaminchromrhodanid wie von Reinecke angegeben.

0,8255 Grm. des an der Luft getrockneten Salzes lieferten durch Erhitzen im Wasserbade mit ammonhaltigem Wasser zuletzt Chromoxydhydrat, welches nach Auswaschen und Glühen 0,1785 Grm. Cr_2O_3 gab, entsprechend 0,12253 Grm. Chrom oder 14,84%.

0,4759 Grm. verloren bei 100°—110° 0,025 Grm. Wasser oder 5,25%; das blättrig krystallinische Salz hält leicht etwas hygroskopisches Wasser zurück, gibt daher bisweilen selbst nach fortgesetztem Trocknen ein 0,1% höheres Resultat. Die angeführte Analyse wurde mit einem nadelförmigem Produkt ausgeführt, welches in später zu beschreibender Weisse erhalten worden war.

0,6718 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Salpeter und überschüssigem Natriumkarbonat u. s. w. 1,771 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4408 Grm. SCN oder 65,61%.

0,1783 Grm. lieferten nach Kjeldahl's Methode (Behandlung mit Schwefelsäure in vielen Stunden) 0,04872 Grm. N, entsprechend 27,32% Stickstoff.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	14,84	14,80
N (zusammen)	27,32	27,6
SCN	65,61	65,44
H_2O	5,25	5,08.

(Schluss folgt.)

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

C. Zur Kenntniss des γ-Bromchinolins;

von

Ad. Claus.

In dem ersten diesjährigen Hefte dieses Journal's[1]) findet sich über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand ein Aufsatz von Herrn Decker veröffentlicht, in welchem versucht wird, die von mir dem γ-Bromchinolin zugeschriebene, mit dieser Bezeichnung ausgedrückte Constitution als nicht richtig nachzuweisen. Zu meinem lebhaften Bedauern bin ich nicht in der Lage, diesem Versuche des Herrn Decker meine Zustimmung angedeihen lassen zu können, im Gegentheil erachte ich es im Interesse der Sache für durchaus geboten, den in dem gedachten Aufsatze entwickelten Schlussfolgerungen und theoretischen Deductionen direct entgegenzutreten, wenn ich mich auch recht ungern dazu entschliesse, da der Verfasser in das Studium dieses Gegenstandes gerade von mir vor einigen Jahren gelegentlich seiner Doctordissertation eingeführt worden ist.

Zur Begründung seiner Ableitungen geht Herr Decker von der Thatsache aus, dass das von ihm und Welter aus dem Claus-Collischonn'schen γ-Bromchinolin dargestellte α-Hydroxylderivat bei 253° schmilzt, also ein anderes Bromcarbostyril ist, als dasjenige bei 266° schmelzende, welches von Baeyer und Bloem aus der o-Amidophenylpropiolsäure durch Erwärmen mit Bromwasserstoffsäure dargestellt und als γ-Bromcarbostyril angesprochen und bezeichnet ist. Wie für das letztere die γ-Stellung des

[1]) Bd. 45, 47.

Bromatomes abgeleitet, und ob diese Ableitung als ein sicherer und einwandfreier Nachweis anzusehen ist, davon ist in diesen Betrachtungen keine Rede; sondern:

„Demzufolge (wegen der Nichtidentität mit dem γ-Bromcarbostyril von Baeyer und Bloem) bleibt für die bei 253° schmelzende Verbindung blos die Formel eines β-Brom-α-Oxychinolins übrig!"

heisst es S. 50 kurzer Hand, und nun folgt eine, Alles mögliche und noch Einiges mehr heranziehende Auseinandersetzung, welche beweisen soll, dass überhaupt eine Bromirung des Chinolins in γ-Stellung, wie sie von mir angenommen ist, an und für sich durchaus unwahrscheinlich sei!

Dabei ist aber offenbar gerade das Wichtigste ganz vergessen, nämlich, dass das Baeyer-Bloem'sche Bromcarbostyril auch noch auf eine andere Weise entsteht, dass dasselbe, wie Eingangs ja auch ganz richtig angeführt ist, von Friedländer und Weinberg durch directe Bromirung auch aus dem Carbostyriläther dargestellt worden ist: Wenn aber nun dieses bei 266° schmelzende Bromcarbostyril, wie ja doch behauptet wird, das γ-Bromderivat sein soll, dann läge ja gerade in seiner Entstehung aus dem Carbostyriläther ein Beispiel dafür vor, dass die Bromirung eines Chinolinderivates in der γ-Stellung und nicht in der β-Stellung erfolgt wäre; und mit diesem Schluss ist die ganze theoretische Speculation darüber, dass eine γ-Bromirung des Chinolins überhaupt als nicht wahrscheinlich zu betrachten sei, in der schlagendsten Weise auf ihren wahren Werth zurückgeführt!

Ja, wenn man die hier berührten Verhältnisse etwas genauer in Betracht zieht, dann müssen sie gerade zu dem entgegengesetzten Resultat von dem, zu welchem Herr Decker gelangt ist, führen. Ist die Thatsache, wie auch ich nicht bezweifle, richtig, dass aus dem Chinolin, je nachdem man zuerst Brom, und dann mittelst der Unterchlorigsäure-Reaction in die α-Stelle Hydroxyl substituirt, oder je nachdem man umgekehrt zuerst die Hydroxylgruppe und in das so erhaltene Carbostyril, oder in einen Aether desselben, erst dann ein Bromatom einführt, zwei verschiedene Bromcarbostyrile entstehen, von denen das

eine das Bromatom in der γ-Stellung, das ander das Bromatom in der β-Stellung enthält, — und auch so weit wird wohl jeder Chemiker diese Sache so gut wie be wiesen anerkennen — so ergibt sich in Betreff der Frage welche von den zwei Isomeren als die γ-Verbindung un welche als die β-Verbindung anzusprechen ist, auf Grun aller hier in Betracht zu ziehender Erfahrungen zweifellos di Antwort, dass jedenfalls beim Bromiren des α-Oxychinolins resp. eines seiner Aether, durch den orientirenden Einflus der Hydroxyl- resp. Alkoxyl-Gruppe das eintretende Bromato in die zu ihr orthoständige β-Stellung dirigirt wird. Wollte man also, von allem Anderen abgesehen, wirklich einmal die Annahme machen, im Chinolin orientire das Stickstoffatom das eintretende Brom in die β-Stellung, so wäre absolut nicht zu verstehen, wie durch das in α-Stellung getretene Hydroxyl, resp. Alkoxyl in dieser Substitution eine Aenderung und nicht vielmehr für sie eine Unterstützung bewirkt werden sollte. Dirigirt aber umgekehrt im Chinolin das Stickstoffatom die Substitution des Bromatoms in die γ-Stellung, dann kann es durchaus nicht überraschen, dass die in α-Stellung eingeführte Hydroxyl-, resp. Alkoxyl-Gruppe eine Wandlung der Reaction zu Gunsten der von ihr orientirten β-Stellung hervorruft. Steht das schon an und für sich mit unseren allgemeinen Kenntnissen über den dirigirenden Einfluss des Hydroxyls bei Substitutionen in vollem Einklang, so muss es ganz speciell in diesem Falle als besonders begründet erscheinen durch die neuen Untersuchungen von mir und Howitz[1]), in denen wir einwandfrei nachgewiesen haben, dass im p- und o-Oxychinolin, wie in den Alkyläthern derselben, die Substitution des ersten Bromatoms überhaupt nicht mehr am Pyridinring erfolgt, sondern durch den dominirenden Einfluss der Hydroxyl-, resp. der Alkoxyl-Gruppe, von diesem weg an den stickstofffreien Ring gezogen wird.

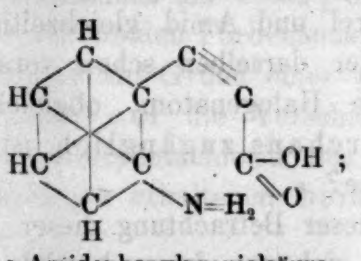
Wie man sieht, führt also eine vorurtheilsfreie Betrachtung dieser Bildungsweise des bei 266° schmelzenden Bromcarbostyrils (aus dem Carbostyril durch Bromiren)

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 433.

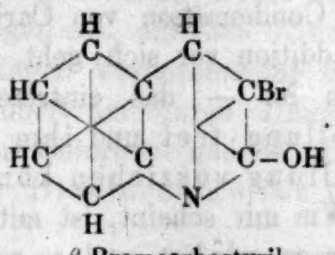
zu dem Schluss, dass entgegen den bisherigen Annahmen diese Verbindung das β-Bromcarbostyril, dagegen die bei 253° schmelzende Verbindung das γ-Bromcarbostyril ist.

Nicht ganz so einfach und klar stellt sich freilich die Interpretation für die Entstehung des ersteren nach der Baeyer-Bloem'schen Methode aus o-Amidophenylpropiolsäure durch Kochen mit Bromwasserstoffsäure. Bei dieser Reaction erfolgt die Einführung des Bromatomes durch Addition von einem Mol. Bromwasserstoff, indem sich von der dreifachen (Acetylen)-Bindung im Propiolrest eine Bindung — zunächst unter Hinterlassung einer doppelten Bindung[1]) löst: Und es wird sich nun fragen, ob man anzunehmen hat, dass diese Bromwasserstoff-Addition zuerst, d. h. noch während des Bestehens der Carboxylgruppe stattfindet, oder ob, was wohl wahrscheinlicher sein dürfte, anzunehmen ist, dass die Condensation von Amidrest und Carboxylgruppe entweder gleichzeitig mit der Addition erfolgt, oder ihr vorausgeht. Im ersten, wie bemerkt, aber nicht wahrscheinlichen Fall, — da die Phenylpropiolsäure selbst unter Einwirkung von verdünnter Bromwasserstoffsäure nicht addirt, — könnte man vielleicht in Analogie zu der Thatsache, dass aus der Phenylbibrompropionsäure beim Abspalten eines Bromwasserstoffmoleküls beide möglichen Phenylbromacrylsäuren neben einander entstehen, auch für die Addition eines Bromwasserstoffmoleküles annehmen, dass sie zugleich beiden Möglichkeiten entspräche, und dann hätte man natürlich bei der

[1]) Diese doppelte Bindung bleibt meiner Anschauung nach nicht als solche bestehen, sondern löst sich zu einer einfachen, indem die zwei hierbei entbundenen Valenzen mit den zwei, einerseits vom Stickstoff des Amidorestes, andererseits vom Kohlenstoff der Carboxylgruppe bei der Ringschliessung freiwerdenden Valenzen zusammen die partielle, viervalenzige Centralbindung bilden, wie es das folgende Schema ausdrückt:



o-Amidophenylpropiolsäure.



β-Bromcarbostyril.

Condensation der beiden o-Amidophenyl-Bromacrylsäuren auch eventuell die beiden entsprechenden (γ- und β-) Bromcarbostyrile neben einander zu erwarten. In den beiden letzteren und, wie gesagt, wahrscheinlicheren Fällen, dass entweder die Condensation mit der Addition gleichzeitig erfolgt, oder der letzteren vorausgeht, wird nicht nur aus den oben für die Bromirung des Carbostyriläthers geltend gemachten Gründen die Entstehung von β-Bromcarbostyril zu erwarten sein, sondern auch die folgende Ueberlegung wird die Bildung von γ-Bromcarbostyril bei dieser Reaction ganz besonders unwahrscheinlich erscheinen lassen. Nach den Untersuchungen von Baeyer entsteht bekanntlich bei der geeigneten Behandlung mit Phosphorpentachlorid aus dem Hydrocarbostyril ein bei 104° schmelzendes Dichlorchinolin, für welches bis heute, ohne Widerspruch von irgend einer Seite, die α-β-Stellung der beiden Chloratome als bestimmt angenommen wird. Wenn aber der gleichen Reaction mit Phosphorpentachlorid das β-Aethylhydrocarbostyril unterworfen wird, dann entsteht kein Dichlorprodukt, sondern es wird α-Chlor-β-Aethylchinolin gebildet — offenbar, weil die bei der Entstehung des α-β-Dichlorchinolins von dem zweiten Chloratom eingenommene β-Stelle in diesem Fall durch Aethyl besetzt, also nicht zugänglich ist. Wie dieses Beispiel lehrt, unterbleibt demnach, wenn die β-Stelle im stickstoffhaltigen Ring des Carbostyrilmoleküles bereits besetzt ist, der Eintritt eines zweiten Halogenatomes lieber ganz, ehe sich dasselbe auf die Substituirung der γ-Stellung einliesse. Und dieser, sicher nur in diesem Sinne zu deutenden Thatsache gegenüber sollte man nun auf einmal zu der Annahme berechtigt sein, dass bei der Addition von Halogenwasserstoff — und dafür ist es gleichgültig, ob die Ringschliessung durch Condensation von Carboxyl und Amid gleichzeitig mit der Addition vor sich geht, oder derselben schon vorausgegangen ist — das eintretende Halogenatom, obgleich die β-Stellung frei und ihm durchaus zugänglich ist, die γ-Stellung vorziehen könnte?

Wie mir scheint, ist mit dieser Betrachtung dieser Theil der Frage erledigt, und es wird sich nun darum handeln, den

Grund speciell und näher in Betracht zu ziehen, welcher Baeyer und Bloem damals veranlasst hat, in den aus Amidopropiolsäure durch Condensation mit Säuren entstehenden Substitutionsderivaten des Carbostyrils eine andere Reihe (nämlich γ-α-Chinolinabkömmlinge) anzunehmen, als in den aus dem Hydrocarbostyril durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid etc. entstehenden isomeren, bereits als β-α-Chinolinderivate definirten, Verbindungen. In der That reducirt sich dieser Grund auf die eine Thatsache, dass, während das aus dem Hydrocarbostyril durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid entstehende α-β-Dichlorchinolin bei 104° schmilzt, aus dem Baeyer-Bloem'schen, von der Amidopropiolsäure aus gewonnenen, Chlorcarbostyril durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid ein ganz anderes, bei 67° schmelzendes Dichlorchinolin erhalten worden ist! Dasselbe Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° ist dann später von Friedländer und Weinberg aus dem von ihnen durch directes Bromiren des Carbostyriläthers dargestellten, bei 266° schmelzenden Bromcarbostyril erhalten worden, — allerdings nicht unmittelbar und unvermittelt, sondern auf dem Umweg, dass dieses letztere durch Verschmelzen mit Kali zunächst in die Dioxyverbindung übergeführt und diese dann erst mit Phosphorpentachlorid zur Umsetzung gebracht wurde. Im Uebrigen sind sich die entsprechenden Glieder der beiden, als γ-α- und β-α-Verbindungen unterschiedenen Reihen ganz ausserordentlich ähnlich, wie das auch von Friedländer und Weinberg ganz speciell für die verschiedenen Präparate von der Zusammensetzung des Chlorcarbostyrils und des Dioxychinolins hervorgehoben ist, so dass in der That (abgesehen von ganz untergeordneten Differenzen, die, wie solche im Schmelzpunkt um 4°—5°, oder solche in mehr oder weniger leicht eintretenden Farbenänderungen etc., am Ende dieselbe Verbindung auf Grund einer geringen Verunreinigung zeigen kann) eben nur die Verschiedenheit der durch Umsetzung mit Phosphorpentachlorid aus den Chloroxy- und den Dioxy-Verbindungen erhaltenen beiden Dichlorchinoline bleibt,

Ber. 15, 2681 und 2683.

welche als wirklich Ausschlag gebender Grund die Annahme einer Stellungsverschiedenheit, aber zunächst natürlich nur für diese beiden Dichlorchinoline, rechtfertigt. Dass aber diese Stellungsverschiedenheit auch schon in den beiderseitigen Muttersubstanzen, aus denen in dem einen Versuch das eine, im andern Versuch das andere Dichlorchinolin erhalten worden ist, einwandlos angenommen werden muss, dafür ist in den bislang veröffentlichten Untersuchungen noch durchaus kein Beweis erbracht worden; und es ist — zumal es sich in diesen, im Pyridinkern substituirten Carbostyrilderivaten doch um in gewissem Sinn nicht gerade besonders stabile Verbindungen und in dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid andererseits um eine recht energische, zu weiter gehenden Umsetzungen neigende Reaction handelt, — ein an und für sich ganz nahe liegender Gedanke, dass bei dieser Reaction je nach den Umständen, unter denen sie ihren Verlauf nimmt, aus demselben Carbostyrilpräparat verschiedene Chlorprodukte erhalten werden können.

Nun ergibt sich factisch bei eingehenderer Durchsicht der Literatur, dass nach den präcisen Beschreibungen Baeyer's[1]) die Versuchsbedingungen, unter denen er einerseits aus dem Hydrocarbostyril das bei 104° schmelzende Dichlorchinolin, andererseits aus dem Chlorcarbostyril das bei 67° schmelzende Isomere erhielt, wesentlich verschiedene waren. Denn es wurde, wenn auch ausserdem in beiden Fällen Alles absolut gleich gehalten war, zur Vollziehung der ersten Reaction nur 2—3 Minuten im Oelbad auf 140°, zur Erzielung des zweiten Produktes dagegen einige Stunden auf 135°—140° erhitzt. — Dass Friedländer und Weinberg bei Wiederholung der Versuche diese von Baeyer ausdrücklich angegebenen Versuchsbedingungen auch wieder genau eingehalten haben, dürfte nicht zu bezweifeln sein; und wenn man nun hinzunimmt, dass nach der auch wieder dankenswerth exacten Angabe Baeyer's das, aus doch gewiss ganz reinem Hydrocarbostyril erhaltene, Rohprodukt nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf zunächst den Schmelzpunkt 70°—80°

[1]) Vergl. Ber. 12, 1320; 15, 2150.

zeigte und erst noch der Reinigung durch zweimaliges Umkrystallisiren bedurfte, um den Schmelzpunkt 104° zu ereichen, dann wird es sogar recht wahrscheinlich, dass auch schon bei dem nur einige Minuten dauernden Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geringe Mengen des bei 67° schmelzenden Dichlorchinolins gebildet werden, dass aber bei fortgesetztem Erhitzen der Reactionsmasse auf 140° schliesslich das gesammte primäre Produkt vom Schmelzpunkt 104° durch secundäre Reaction in das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° umgelagert werden kann.

Wenn diese meine Auffassung, dass beide Dichlorchinoline aus demselben Carbostyrilderivat entstehen können, und dass es nur auf den Verlauf der Phosphorpentachlorid-Reaction ankommt, ob man die Dichlorverbindung vom Schmelzpunkt 104°, oder die vom Schmelzpunkt 67° erhält, — sich durch das Experiment als richtig erweist, dann ist der ganzen Vermuthung, dass die nach den besprochenen Methoden, entweder aus o-Amidophenylpropiolsäure, oder aus Hydrocarbostyril, oder endlich aus Carbostyril, resp. aus einem Aether derselben, dargestellten Monosubstitutionsderivate des Carbostyrils nicht sämmtlich derselben β-Reihe angehören sollten, jede begründete Unterlage entzogen! Wie aber damit auch zugleich der gegen die Constitution des γ-Bromchinolins angeregte Zweifel thatsächlich beseitigt sein würde, so muss natürlich auch umgekehrt jeder Beweis, der auf anderem Weg für die Constitution des γ-Bromchinolins erbracht wird, wiederum die Wahrscheinlichkeit meiner hier entwickelten Interpretationen heben. Einen derartigen Beweis für die Constitution des γ-Bromchinolins zu liefern, ist mir nun in Gemeinschaft mit Dr. Pychlau (siehe weiter unten) neuerdings gelungen, so dass ich danach in der That an der Richtigkeit meiner Auffassung keinen Zweifel mehr hege. Uebrigens hoffe ich in nächster Zeit in der Lage zu sein, die experimentellen Resultate der einschlägigen Untersuchung mittheilen zu können, für welche die Beschaffung des nöthigen Materiales bereits in Arbeit genommen ist.

Was die theoretischen Speculationen anbetrifft, mit denen Herr Decker die Constitutionsformel des γ-Brom-

welche als wirklich Ausschlag gebender Grund die Annahme einer Stellungsverschiedenheit, aber zunächst natürlich nur für diese beiden Dichlorchinoline, rechtfertigt. Dass aber diese Stellungsverschiedenheit auch schon in den beiderseitigen Muttersubstanzen, aus denen in dem einen Versuch das eine, im andern Versuch das andere Dichlorchinolin erhalten worden ist, einwandlos angenommen werden muss, dafür ist in den bislang veröffentlichten Untersuchungen noch durchaus kein Beweis erbracht worden; und es ist — zumal es sich in diesen, im Pyridinkern substituirten Carbostyrilderivaten doch um in gewissem Sinn nicht gerade besonders stabile Verbindungen und in dem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid andererseits um eine recht energische, zu weiter gehenden Umsetzungen neigende Reaction handelt, — ein an und für sich ganz nahe liegender Gedanke, dass bei dieser Reaction je nach den Umständen, unter denen sie ihren Verlauf nimmt, aus demselben Carbostyrilpräparat verschiedene Chlorprodukte erhalten werden können.

Nun ergibt sich factisch bei eingehenderer Durchsicht der Literatur, dass nach den präcisen Beschreibungen Baeyer's[1]) die Versuchsbedingungen, unter denen er einerseits aus dem Hydrocarbostyril das bei 104° schmelzende Dichlorchinolin, andererseits aus dem Chlorcarbostyril das bei 67° schmelzende Isomere erhielt, wesentlich verschiedene waren. Denn es wurde, wenn auch ausserdem in beiden Fällen Alles absolut gleich gehalten war, zur Vollziehung der ersten Reaction nur 2—3 Minuten im Oelbad auf 140°, zur Erzielung des zweiten Produktes dagegen einige Stunden auf 135°—140° erhitzt. — Dass Friedländer und Weinberg bei Wiederholung der Versuche diese von Baeyer ausdrücklich angegebenen Versuchsbedingungen auch wieder genau eingehalten haben, dürfte nicht zu bezweifeln sein; und wenn man nun hinzunimmt, dass nach der auch wieder dankenswerth exacten Angabe Baeyer's das, aus doch gewiss ganz reinem Hydrocarbostyril erhaltene, Rohprodukt nach dem Uebertreiben mit Wasserdampf zunächst den Schmelzpunkt 70°—80°

[1]) Vergl. Ber. 12, 1320; 15, 2150.

zeigte und erst noch der Reinigung durch zweimaliges Umkrystallisiren bedurfte, um den Schmelzpunkt 104° zu ereichen, dann wird es sogar recht wahrscheinlich, dass auch schon bei dem nur einige Minuten dauernden Erhitzen mit Phosphorpentachlorid geringe Mengen des bei 67° schmelzenden Dichlorchinolins gebildet werden, dass aber bei fortgesetztem Erhitzen der Reactionsmasse auf 140° schliesslich das gesammte primäre Produkt vom Schmelzpunkt 104° durch secundäre Reaction in das Dichlorchinolin vom Schmelzpunkt 67° umgelagert werden kann.

Wenn diese meine Auffassung, dass beide Dichlorchinoline aus demselben Carbostyrilderivat entstehen können, und dass es nur auf den Verlauf der Phosphorpentachlorid-Reaction ankommt, ob man die Dichlorverbindung vom Schmelzpunkt 104°, oder die vom Schmelzpunkt 67° erhält, — sich durch das Experiment als richtig erweist, dann ist der ganzen Vermuthung, dass die nach den besprochenen Methoden, entweder aus o-Amidophenylpropiolsäure, oder aus Hydrocarbostyril, oder endlich aus Carbostyril, resp. aus einem Aether derselben, dargestellten Monosubstitutionsderivate des Carbostyrils nicht sämmtlich derselben β-Reihe angehören sollten, jede begründete Unterlage entzogen! Wie aber damit auch zugleich der gegen die Constitution des γ-Bromchinolins angeregte Zweifel thatsächlich beseitigt sein würde, so muss natürlich auch umgekehrt jeder Beweis, der auf anderem Weg für die Constitution des γ-Bromchinolins erbracht wird, wiederum die Wahrscheinlichkeit meiner hier entwickelten Interpretationen heben. Einen derartigen Beweis für die Constitution des γ-Bromchinolins zu liefern, ist mir nun in Gemeinschaft mit Dr. Pychlau (siehe weiter unten) neuerdings gelungen, so dass ich danach in der That an der Richtigkeit meiner Auffassung keinen Zweifel mehr hege. Uebrigens hoffe ich in nächster Zeit in der Lage zu sein, die experimentellen Resultate der einschlägigen Untersuchung mittheilen zu können, für welche die Beschaffung des nöthigen Materiales bereits in Arbeit genommen ist.

Was die theoretischen Speculationen anbetrifft, mit denen Herr Decker die Constitutionsformel des γ-Brom-

chinolins hat widerlegen wollen, so gehen dieselben, wie S. 51 ausgesprochen ist, von der Voraussetzung aus:

„dass doch die Substitutionsvorgänge im Pyridin für das Verhalten des Pyridinkernes im Chinolin die wichtigste Analogie bildeten."

Diese Voraussetzung kann jedoch durchaus nicht als eine richtige oder berechtigte anerkannt werden und es darf also wohl nicht Wunder nehmen, wenn man von ihr aus auch zu unzutreffenden Schlussfolgerungen gelangen muss. Denn nicht nur ist thatsächlich an den Halogenalkylaten dieser beiden Basen direct und experimentell nachgewiesen, dass das Stickstoffatom der einen in wesentlich anderer Weise, wie das der anderen functionirt, sondern es hiesse geradezu, alle die für die Chemie des Benzols und des Naphtalins erworbenen werthvollen Erkenntnisse und Erfahrungen verleugnen, wenn man erwarten wollte, die dem Pyridin characteristischen Eigenschaften im Chinolin unverändert, gewissermassen Muster abgebend, wieder zu finden. gerade und vor Allem in Betreff der Substitutionsvorgänge am Pyridinring des Chinolines aber dürfte am sichersten damit zu rechnen sein, dass eben für den Verlauf dieser Reactionen die weitestgehende Verschiedenheit gegenüber dem Verhalten des Pyridins selbst durch den Einfluss des zweiten Ringsystems hervorgerufen wird.

Von einer Besprechung der anderen theoretischen Betrachtungen, die man zum Theil übrigens mit einigem Geschick am Ende ebenso gut in entgegengesetztem Sinn, als wie es S. 52 geschehen ist, hätte ausbeuten können, sehe ich ab[1]): Sie finden durch den Nachweis, dass dem

[1]) Dagegen muss ich bei dieser Gelegenheit auf einen anderen Punkt mit einigen Worten kurz zu sprechen kommen: Es ist mir seiner Zeit nämlich durchaus nicht etwa entgangen, dass auf dem Petersburger Naturforscher-Congress im Januar 1890 von Herrn Decker (vergl. Chemiker-Zeitung 1890, S. 145) die Behauptung ausgesprochen ist:

„Die Voraussetzung Claus', dass die o-Stellung der Nitrogruppe das indifferente Verhalten des Chinolins zum Jodmethyl bedinge, bestätigt sich nicht."

Ich habe damals diesen ganz unmotivirten Angriff mit Stillschweigen übergangen; und auch, als ich etwas über ein Jahr später zu meiner

γ-Bromchinolin in der That die seinem Namen entsprechende Constitution zukommt, ohne Weiteres ihre Erledigung.

Wie schon oben angedeutet wurde, ist es mir, freilich erst nach zahlreichen vergeblichen Versuchen, für die Constitution des γ-Bromchinolins einen experimentellen Beweis zu gewinnen, endlich neuerdings in Gemeinschaft mit Dr. Pychlau gelungen, eine Thatsache aufzufinden, die, wenn sie sich auch nicht ganz unmittelbar und direct auf das unveränderte γ-Bromchinolin selbst bezieht, doch nicht weniger sicher und zweifelsohne zu dem Resultat führt, dass das Bromatom im γ-Bromchinolin an keiner anderen Stelle, als an der mit „γ" bezeichneten stehen kann.

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat entstehen aus dem γ-Bromchinolin nach den ersten Untersuchungen von Claus und Collischonn[2]) zwei Produkte neben einander, da der Oxydationsprocess zum Theil den einen, zum Theil den anderen Ring des Chinolinkernes auflöst, nämlich: Oxalylanthranilsäure und Bromchinolinsäure. Diese letztere Säure, die γ-Brompyridin-α-β-dicarbonsäure, erhält man nach unseren neueren Erfahrungen als einziges Produkt der Oxydation, wenn man der letzteren gewisse, am Benzolring substituirte Derivate des γ-Bromchinolins unter-

---

Ueberraschung in einer von Herrn Decker aus Graz datirten Notiz (Ber. 24, 1885) als ganz neues Ergebniss seiner (?) Studien die folgende These lesen musste:

„Schlüsse auf die Structur von Chinolinderivaten lassen sich schon jetzt in einigen Fällen aus ihrem Verhalten gegen Jodmethyl ziehen: So schliesst bei allen Nitroderivaten die Bildung eines Jodmethylates die o-Stellung der Nitrogruppe aus."

habe ich diese ganze Sache noch immer ignorirt, sogar dem eigentlich mehr als naiven Schlusspassus dieser Notiz gegenüber: „sie sei im Einverständniss mit Herrn Nölting gemacht worden."

Nunmehr aber möchte es denn doch an der Zeit sein, Herrn Decker in seinem eigenen Interesse ernstlich anzuempfehlen, für die Zukunft bei seinen Publicationen etwas vorsichtiger und überlegter zu Werk zu gehen. — Von Seiten Nölting's scheint ihm schon früher eine ähnliche Empfehlung zu Theil geworden zu sein.

[1]) Ber. 19, 2763.

wirft: Und zwar gelingt es beim Arbeiten mit nicht zu concentrirter Permanganatlösung und bei mässiger Wasserbadtemperatur, nach den Untersuchungen von Pychlau aus den γ-Bromchinolinsulfonsäuren, nach den Versuchen von Howitz aus den Tribromderivaten der Oxychinoline, bis zu 70% von der theoretisch berechneten Menge an reiner γ-Brompyridindicarbonsäure zu gewinnen. Es verläuft also hiernach der Oxydationsprocess so glatt, dass jeder Gedanke, es könnte mit ihm eine Stellungsverschiebung des Bromatomes verbunden sein, absolut ausgeschlossen ist.

Die erhaltene γ-Bromchinolinsäure schmilzt bei etwa 160°—165° unter lebhafter Kohlensäureentwickelung und geht dabei glatt und ohne Bildung eines Nebenproduktes, in vollkommener Analogie mit der Entstehung der Nicotinsäure aus der Chinolinsäure, in eine Brompyridinmonocarbonsäure über, für welche sich mit aller Bestimmtheit, soweit von einer solchen bei chemischen Processen überhaupt die Rede sein kaun, die Structur derjenigen Bromnicotinsäure folgert, welche das Bromatom an derselben Stelle enthält, an welcher es sich auch im γ-Bromchinolin am Pyridinring befindet. Zur definitiven Entscheidung der Frage, ob das wirklich die γ-Stelle, wie ich von jeher angenommen habe, und nicht die β-Stelle ist, muss hiernach ein neues, offenbar ebenso einfaches, wie sicheres Mittel gewonnen sein, wenn es gelingt, die Nicotinsäure direct zu bromiren und so die β-Bromnicotinsäure der vergleichenden Untersuchung gegenüber der aus dem γ-Bromchinolin derivirenden Bromnicotinsäure zugänglich zu machen. Denn dass die Bromirung der Nicotinsäure, vorausgesetzt dass sie nicht unter ganz ungewöhnlichen Versuchsbedingungen und auffallenden Umständen stattfindet, sich jedenfalls — natürlich abgesehen von etwaigen, immerhin zu erwartenden, jedoch sicher nur ganz untergeordneten Nebenreactionen — der Hauptsache nach in der m-Stellung zum Carboxyl, die zugleich die eine β-Stellung des Pyridinringes ist, vollziehen wird, darüber dürfte es wohl heute eine Meinungsverschiedenheit unter den Chemikern nicht mehr geben.

Nun haben wir im Verfolg der bei der Bromirung von Chinolin und Chinolinderivaten im Allgemeinen ge-

wonnenen Erfahrungen gefunden, dass sich auch die Nicotinsäure unter den richtigen Versuchsbedingungen ausserordentlich leicht und glatt bromirt, dass aber die dabei in quantitativer Ausbeute entstehende β-Bromnicotinsäure von ihrer, dem γ-Bromchinolin entsprechenden γ-Isomeren in jeder Hinsicht und in vorzüglich scharfer und characteristischer Weise verschieden ist.

Indem wir die ausführlicheren Angaben bis nach beendigter Drucklegung von Dr. Pychlau's Dissertation verschieben, stellen wir vorderhand die hauptsächlichsten Daten im Folgenden kurz zusammen.

Setzt man zu einer Auflösung oder zu einer Emulsion von Nicotinsäure in Chloroform etwas mehr Brom, als der molekularen[1]) Menge entspricht, so bildet sich sogleich eine braunrothe, flockige Ausscheidung, die sich beim Schütteln, wenn genügend Chloroform vorhanden ist, jedoch ebenso schnell wieder löst; lässt man die tiefrothe Lösung, die offenbar durch ein zunächst gebildetes Additionsprodukt der Nicotinsäure mit zwei Atomen Brom gefärbt ist, bei gewöhnlicher Temperatur in einem verstopften Gefäss stehen, so entwickelt sich nach einiger Zeit Bromwasserstoff, der beim Oeffnen des Gefässes sich sofort bemerkbar macht, und es scheiden sich in immer mehr zunehmender Menge hellgelbe, durchsichtige, glasglänzende prächtige Krystalle in Form langer Spiesse aus, während, wenn kein Ueberschuss von Brom angewendet war, die rothe Farbe der Lösung unverkennbar mehr und mehr verschwindet. Auch in Essigsäurelösung ist die gleiche Reaction unter im Allgemeinen denselben Erscheinungen zu erreichen, nur ist zur Zersetzung des Additionsproduktes, wie es scheint, wenigstens wenn sie nicht zu lange Zeit in Anspruch nehmen soll, Erwärmen auf Wasserbadtemperatur nöthig. In Folge dessen ist das Resultat der Bromirung nicht immer ein gleich günstiges, wie beim Arbeiten mit Chloroform.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene

[1]) Uebrigens ist auch ein grosser Ueberschuss von Brom ohne jeden schädlichen Einfluss: Mehr als ein Molekül kommt nicht zur Wirkung.

β-Bromnicotinsäure

wird durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht farblos erhalten. Sie krystallisirt meist in Aggregaten von kurzen, derben, rechteckigen oder rhomboëderartigen Prismen. Sie schmelzen bei 275° und sind in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich. Im Gegensatz dazu ist die aus dem γ-Bromchinolin dargestellte

γ-Bromnicotinsäure

in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus der heissen Lösung beim Erkalten in perlmutterglänzenden, schwach irisirenden, kleinen Blättchen, welche bei 183° schmelzen.

In ihrem Verhalten gegen Alkohol zeigen beide Säuren keinen auffallenden Unterschied: Sie sind beide darin leicht löslich; ebenso sublimiren beide leicht und unzersetzt und bilden sich ähnlich sehende, aus Aggregaten kleiner, farbloser Nädelchen bestehende Sublimate. Eisessig löst beide Säuren ziemlich gleich schwer und erst beim Erwärmen; von Aether und Chloroform dagegen wird die γ-Bromnicotinsäure beim Erwärmen in ziemlicher Menge aufgenommen, während die β-Bromverbindung auch beim Erwärmen kaum darin löslich ist.

Einen ganz wesentlichen Unterschied ferner zeigen die beiden Säuren in der Bildung ihrer Salze. Während nämlich aus der γ-Bromnicotinsäure ohne jeden Umstand die neutralen normalen Salze durch Neutralisation mit den Carbonaten der entsprechenden Metalle direct und glatt erhalten werden, gilt das Gleiche für die β-Bromnicotinsäure nicht: Diese zeigt vielmehr eine ausserordentliche Neigung zur Bildung von Doppelverbindungen mit kohlensauren Salzen etc., so dass es Herrn Pychlau bis jetzt nicht gelungen ist, aus dieser Säure ein neutrales Salz mit einem Aequivalent Metall zu erhalten. Nur ein neutrales Ammoniumsalz konnte dargestellt werden, aus dessen Lösung beim Umsetzen mit Silbersalpeterlösung aber auch wieder unter allen Umständen nur ein wohl characterisirtes Doppelsalz mit Silbernitrat erhalten wird.

Als von besonderem Interesse ist endlich noch ein Unterschied hervorzuheben, nämlich der, welchen die beiden

Säuren in ihrem Verhalten gegen Brom zeigen. Wie schon oben beiläufig angedeutet ist, wird die β-Bromnicotinsäure auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Brom unter den Umständen, unter denen sie selbst gebildet wird, nicht weiter bromirt, und es ist uns auch auf andere Weise mit Anwendung von energischeren Bromirungsmethoden nicht gelungen, in ihr Molekül ein zweites Atom Brom einzuführen.

Ganz anders zeigt sich in dieser Beziehung dagegen das Verhalten der γ-Bromnicotinsäure: Wird diese Säure nach der oben für die Bromirung der Nicotinsäure beschriebenen Methode der Einwirkung von Brom unterworfen, so nimmt sie eben so leicht und glatt, wie die noch gar kein Brom enthaltende Säure, ein Atom Brom — offenbar, weil diesem noch die β-Stelle zugänglich ist, — auf und verwandelt sich genau unter den oben beschriebenen Erscheinungen mit quantitativer Ausbeute in eine Dibromnicotinsäure. Diese zweifelsohne als

β-γ-Dibromnicotinsäure

anzusprechende Verbindung krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Säulen, deren Schmelzpunkt bei 243° liegt. Sie ist in kaltem Wasser nur sehr wenig, in kochendem Wasser recht leicht löslich und schiesst aus der heissen wässrigen Lösung beim Erkalten in characteristischen, dem Blumenkohl ähnlichen, aus durchsichtigen Nadeln gebildeten Gruppen an. In Aether und Benzol sind die Krystalle unlöslich, von Eisessig oder Chloroform werden sie nur in der Wärme, von Alkohol dagegen leicht in der Kälte aufgenommen. Besonders interessant ist es, dass in dieser Dibromnicotinsäure die characteristische Eigenschaft der β-Bromnicotinsäure, eine ausserordentliche Neigung zur Bildung von Doppelsalzen zu bethätigen, wieder in ausgesprochenster Weise hervortritt: Gewiss eine unverkennbare Bestätigung für die Richtigkeit der dieser Dibromnicotinsäure zuerkannten Constitution!

Wie mir scheint, ist mit den im Vorstehenden kurz skizzirten Resultaten, welche die Untersuchung der Brom-

nicotinsäuren ergeben hat, ein entscheidender Beweis dafür geliefert, dass in der von mir als γ-Bromchinolin bezeichneten Verbindung und in den von ihr sich ableitenden Derivaten das Bromatom auch wirklich die γ-Stellung einnimmt, und damit dürfte die, gering gesagt, etwas voreilige Behauptung: „Es müssten alle diese Verbindungen nunmehr als Abkömmlinge des β-Bromchinolins aufgefasst werden" — ein für alle Mal als erledigt zu betrachten sein.

In Betreff der von Baeyer und Bloem — übrigens 4 Jahre vor der Darstellung meines γ-Bromchinolins — als γ-Halogenderivate des Chinolins, speciell als γ-α-Dichlorchinolin und als γ-Bromcarbostyril, angesprochenen Verbindungen hoffe ich in nächster Zeit auf Grund experimenteller Untersuchung definitiv Aufklärung zu gewinnen.

Freiburg i. B., 10. Februar 1892.

Nachtrag. Gegenüber dem immerhin möglichen, wenn auch nicht gerade grosse Wahrscheinlichkeit beanspruchenden Einwand, dass die aus dem γ-Bromchinolin entstehende Brompyridincarbonsäure gar kein Derivat der Nicotinsäure, sondern vielleicht eine Brompicolinsäure sein möchte, — scheint es mir von Wichtigkeit, hier hervorzuheben, dass wir während des Druckes der vorstehenden Abhandlung diesem Einwand experimentell zuvorgekommen sind. Durch Reduction mit Natriumamalgam in wässrig-alkoholischer Lösung wird aus den beiden beschriebenen Bromnicotinsäuren, aus der β-Brom- merklich leichter als aus der γ-Brom-Verbindung, aber aus beiden glatt und in nahezu quantitativer Ausbeute dieselbe Nicotinsäure vom Schmelzp. 228° erhalten. Die beschriebene β-γ-Bibromnicotinsäure liefert bei der gleichen Reaction zuerst, als intermediär entstehendes Entbromungsprodukt, die γ-Bromnicotinsäure vom Schmelzp. 183°. Ad. Claus.

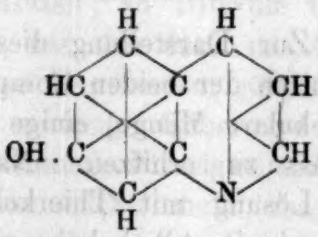
CI. Ueber die Halogenalkylate der Oxychinoline und über Zersetzung derselben durch Alkali und durch Silberoxyd;

von

A. Claus und **H. Howitz.**

In unserer letzten Mittheilung über die Halogenalkylate des p-Oxychinolins[1]) hatten wir hervorgehoben, von welcher Wichtigkeit für die Umsetzung dieser Verbindungen die Stellung ist, welche das Hydroxyl einnimmt, und bei dieser Gelegenheit hatten wir S. 517 direct die Vermuthung ausgesprochen, dass die Halogenalkylate des m-Oxychinolins sowohl, wie die derjenigen Oxyisochinoline, welche ihr Hydroxyl an einer β-Stelle des Benzolringes gebunden enthalten, auch bei der Zersetzung durch Alkalien quaternäre Ammoniumhydroxyde liefern würden. Diese Voraussetzung hat sich, wie die folgenden Mittheilungen zeigen, in der That vollkommen bestätigt.

I. m-Oxychinolin[2]):



Von A. Claus und C. Massan.

Das zu unseren Versuchen dienende m-Oxychinolin ist von C. Massan aus dem (synthetisch aus m-Nitranilin gewonnenen) m-Nitrochinolin über die Amidoverbindung[3]),

[1]) Dieses Journ. [2] **43**, 505.

[2]) Carl Massan, m-Substitutionsderivate des Chinolins: Inaug. Dissert. Freiburg i. B. 1892.

[3]) Wir haben aus dem m-Amidochinolin, um den Zusammenhang der Metaderivate einmal genetisch festzustellen, auch die entsprechende Chlor- und Brom-Verbindung dargestellt. Die Resultate stimmen genau mit den andererseits von Vis (Dies. Journ. **38**, 389) und neuerdings von Kayser (Inaug. Dissert. Freiburg 1891) gefundenen Thatsachen überein. Ohne den ausführlichen Mittheilungen vorzugreifen,

und zwar theils durch Zersetzen der letzteren mit Salzsäure im Rohr bei 230°, theils durch Diazotiren etc., dargestellt worden. Das auf beide Weisen erhaltene m-Oxychinolin ist identisch mit dem von Skraup[1]) durch Synthese aus dem m-Amidophenol direct gewonnenen Präparat, und nachdem dieses einmal festgestellt ist, lasse ich auf die letztere, jedenfalls bedeutend einfachere und ausgiebigere Weise grössere Mengen der Verbindung darstellen.

Das m-Oxychinolin wird nach beiden Methoden der Umsetzung als grün-graue, oder mehr braune, krystallinisch-bröckliche Masse erhalten, die man durch Behandeln mit Aether (und Alkohol) und nachher durch Sublimation reinigt. Man erhält es, vollkommen entsprechend den Angaben von Skraup[2]), in nicht ganz farblosen, einen gelbbraunen Stich zeigenden Nadeln, die sich bald färben und beim Erhitzen bei 220° anfangen sich zu schwärzen, aber erst gegen 238°—240° schmelzen unter totaler Zersetzung.

m-Oxychinolin-Jodmethylat: $C_9H_6.OH.\overset{3}{N}.CH_3J$.

Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nöthig, das Gemisch der beiden Componenten (etwas Jodmethyl über die molekulare Menge) einige Stunden auf 130° im geschlossenen Gefäss zu erhitzen. Nach dem Reinigen durch Kochen der Lösung mit Thierkohle krystallisirt das Produkt aus wässerigem Alkohol in glänzenden, gelbbraunen Nadeln und

---

seien hier nur die Schmelzpunkte zusammengestellt. m-Nitro. = 131,5°—133°; m-Amido. = 188°—190°; m-Oxy. = 238°—240°, m-Chlor. = 45°; m-Brom. = 34°.

Es tritt hierbei als auffallend hervor, dass die Chlorverbindung einen höheren Schmelzpunkt zeigt, als die zugehörige Bromverbindung. Dieses merkwürdige Verhältniss zwischen den Schmelzpunkten von entsprechenden Chlor- und Brom-Derivaten beschränkt sich jedoch nicht auf diesen einzelnen Fall, sondern scheint öfters, wenn die m-Stellung des Chinolins dabei mit im Spiel ist — vielleicht immer? — Geltung zu haben. So schmilzt nach Ammelburg (Inaug. Dissert. Freiburg 1891) das m-ana-Dichlorchinolin bei 116°—117°, das m-ana-Dibromchinolin dagegen bei 111°—112°. An anderer Stelle werde ich nächstens ausführlicher darauf zu sprechen kommen.

[1]) Wien. Mon. 3, 559 und 5, 533. [2]) Das. 3, S. 561.

Säulchen, die meist zu büschelförmigen Aggregaten vereinigt sind. Sie sind wasserfrei und schmelzen bei 251° unter Zersetzung.

	Berechnet:	Gefunden:
J	44,4	44,25%.

m-Oxychinolin-Chlormethylat, durch Umsetzung des Jodmethylates in wässriger Lösung mit Chlorsilber dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt aus der weit eingeengten Lösung in gelben, flachen Nadeln, beim langsamen Krystallisiren bandförmige Ausscheidungen von gelber Farbe gebend. Die Krystalle schmelzen bei 238°.

m-Oxychinolin-Methyloxydhydrat,

$$C_9H_6 . OH . \overset{3}{N} . CH_3 . OH.$$

Versetzt man eine concentrirte wässerige Lösung eines der beschriebenen m-Oxychinolinalkylate mit feuchtem Silberoxyd, am besten in einer Reibschale unter Ueberschichtung der Reactionsmasse mit Aether, so tritt die Umsetzung unter Bildung von Jodsilber, das sich durch das Auftreten von gelben Zonen in der Masse zu erkennen gibt, resp. Chlorsilber, sofort ein. Man trägt so lange Silberoxyd (im Ueberschuss) ein, bis eine herausgenommene Flüssigkeitsprobe nach dem Filtriren mit Silbernitrat nicht mehr reagirt. Schüttelt man dann in einem Kolben das ganze Reactionsmaterial, eventuell nach Ersatz des verdunsteten Aethers, tüchtig durch und trennt nach dem Absetzen die ätherische Schicht, so findet sich in ihr keine Spur aufgelöst: Der Aether verdunstet, ohne eine Spur Rückstand zu hinterlassen.

Die wässrige Lösung, nach dem Verdünnen durch Filtriren von den Silberverbindungen getrennt, zeigt im durchfallenden Licht eine gelbrothe Farbe, im auffallenden Licht schön grüne Fluorescenz und reagirt stark alkalisch. Nach dem Eindunsten, sei es auf dem Wasserbad, oder bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator, entstehen zunächst nicht direct Krystalle, sondern es hinterbleibt ein braunes Oel, aus dem sich erst nach längerem Stehen über Schwefelsäure einzelne nadelförmige Krystalle, jedoch sehr hygro-

skopischer Natur, absetzen. Die so erhaltene Base löst sich sehr leicht in Wasser und in Alkohol, ist dagegen in Aether und entsprechenden Lösungsmitteln ganz unlöslich. Die alkoholische Lösung wird von Aether gefällt, doch gelang es uns auch auf diese Weise nicht, die Base in Krystallen zu erhalten, vielmehr setzte sich auch unter diesen Umständen nach einiger Zeit die anfangs, wie es scheinen konnte, in kleinen Krystallflocken ausgeschiedene Suspension wieder zu dem grünbraunen Oel zusammen. Es wird nöthig sein, um das Ammoniumhydroxyd im festen krystallisirten Zustand zu erhalten, die Versuche noch einmal im grösseren Massstab mit absolut getrocknetem Material zu wiederholen. Zunächst haben wir die von uns erhaltene ganze Menge der Base in verdünnter Salzsäure gelöst und das so gewonnene salzsaure Salz zum Krystallisiren gebracht: Dasselbe krystallisirt in den characteristischen gelben, platten Nadeln und schmilzt bei 236°, zeigt sich also durchaus identisch mit dem Chlormethylat des m-Oxychinolins.

Für die Umsetzung des m-Oxychinolin-Jodmethylates mit Kali wurde eine concentrirte wässerige Lösung des ersteren in einem engen hohen Gefäss mit Aether überschichtet und zunächst von einer titrirten, etwa 10procentigen Kalilauge genau die einem halben Molekül Jodmethylat entsprechende Kalimenge zugegeben. Eine Umsetzung, wie sie den früheren Beschreibungen gemäss für das o-Oxychinolinjodmethylat so charateristisch ist, trat in diesem Fall nicht ein. Es erfolgte nicht die Ausscheidung einer schwer löslichen intermediären Verbindung und als man einen Theil der wässrigen Reactionsflüssigkeit, die eine schärfere rothe Farbe angenommen hatte, eindampfte, konnte man deutlich die Krystalle von unverändertem Jodmethylat erkennen. Nach Rückgabe dieser Probe zu der Reactionsmasse wurde nun diese mit dem Aether tüchtig durchgeschüttelt und nachdem sich die Flüssigkeiten wieder getrennt hatten, ein Theil der ätherischen Schicht abgehoben und zum Verdunsten gebracht: Der Aether, der schon durch seine Farblosigkeit anzeigte, dass er von der organischen Substanz nichts aufgenommen habe, hinterliess keinen Rückstand. Genau das gleiche Verhalten in letzterer Hinsicht stellte sich heraus, als der Reac-

tionsmasse noch einmal die gleiche Menge Kali, so dass nun gerade ein Molekül Kali auf ein Molekül Jodmethylat kam, zugesetzt war. Auch jetzt und ebenso, als später ein Ueberschuss von Kali zugegeben war, löste der Aether nach jedesmaligem kräftigen Durchschütteln Nichts auf, so dass hiermit einwurfsfrei allen Eventualitäten gegenüber nachgewiesen ist, dass aus dem m-Oxychinolinjodmethylat durch Kali eine in Aether lösliche Base in nachweisbarer Menge nicht gebildet wird.

Es wurde nun die rothgefärbte, grünlich fluorescirende, alkalische Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, und der Rückstand mit Alkohol ausgezogen. Indem diese Manipulation mit dem aus dem alkoholischen Auszug erhaltenen Rückstande wiederholt wurde, gelang es bald, die in Alkohol leicht lösliche Base zu trennen und sie in Form eines grünbraunen Oeles genau so, wie es oben für das mittelst Silberoxyd gewonnene basische Produkt beschrieben worden ist, zu isoliren. Als die Base dann in Salzsäure gelöst und die erhaltene Lösung des salzsauren Salzes zur Krystallisation gebracht wurde, erhielten wir unverkennbar das oben beschriebene m-Oxychinolin-Chlormethylat, dessen Identität auch mit der Schmelzpunktsbestimmung: 237° ihre directe Bestätigung erhielt.

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich also zweifellos das Resultat, dass aus dem Jodmethylat des m-Oxychinolins sowohl durch Kali, wie durch Silberoxyd dasselbe quaternäre Ammoniumhydroxyd gebildet wird.

II. Oxyisochinoline;

von

A. Claus und **G. Raps.**

Die beiden von uns zu den folgenden Untersuchungen verwendeten Oxyisochinoline sind bisher noch nicht beschrieben und betreffs ihrer Constitution, d. h. bezüglich der Stellung, welche die Hydroxylgruppe in jedem derselben einnimmt, auch noch nicht definirt. Doch dürfte sich eben aus

ihrem Verhalten, welches sie bei unseren im Folgenden zu beschreibenden Versuchen gezeigt haben, der Schluss folgern, dass sie diejenigen beiden Oxyisochinoline repräsentiren, welche die Hydroxylgruppen an den beiden β-Stellen des stickstofffreien Ringes enthalten.

Wir haben dieselben dargestellt durch die Kalischmelze aus den Isochinolinsulfonsäuren, deren, wie schon von Hoogewerff und van Dorp[1]) angegeben worden ist, durch directes Sulfoniren des Isochinolines nur zwei gebildet zu werden scheinen. Ohne den späteren Mittheilungen von Herrn Seelemann, der mit einer eingehenden Untersuchung über diese Sulfonsäuren beschäftigt ist, vorzugreifen, mag hier nur das Folgende, das zur Kennzeichnung und Bestimmung unserer Oxyisochinoline unentbehrlich ist, kurz angedeutet werden.

Die Sulfonirung des Isochinolins erfolgt, im Grossen und Ganzen betrachtet, nur auffallend schwer, das heisst nur unter Einwirkung starker, rauchender Säure und erst in bemerkenswerth hoher Temperatur. 40 % Anhydrid enthaltende Schwefelsäure sulfonirt nach den Beobachtungen Seelemann's unter 140° nur äusserst langsam und mit schlechtem Erfolg, insofern bei dem, Tage lang anhaltendes Erhitzen auf diese Temperatur beanspruchenden, Process bedeutende Verharzung unvermeidlich eintritt. Bei einer Temperatur zwischen 180°—200° erfolgt die Sulfonirung durch Schwefelsäure der angegebenen Stärke flott, und es entsteht vorzugsweise diejenige Sulfonsäure, welche wir als Sulfonsäure I bezeichnen[2]), daneben in geringerer Menge, aber immer auch, die Sulfonsäure II. Die Menge der Letzteren nimmt mit steigender Reactionstemperatur zu und wenn die Temperatur von 300° einige Zeit eingehalten ist, wird fast ausschliesslich die Säure II erhalten. Bei

[1]) Rec. trav. chim. 5, 308.

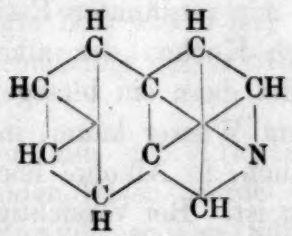
[2]) Wir wählen diese Bezeichnung I und II, und nicht die von Hoogewerff und van Dorp gebrauchte α und β, einmal weil wir nicht sicher sind, die nämlichen Säuren wie Jene in Händen gehabt zu haben, dann aber namentlich, weil die Zeichen α und β zur Bezeichnung bestimmter Stellen am Isochinolinkern schon eine andere Bedeutung haben.

Anwendung einer 60 % Anhydrid enthaltenden Schwefelsäure geht nach Seelemann die Sulfonirung[1]) schon bei 110°—112°, aber nicht in niedrigerer Temperatur, glatt und rasch vor sich und unter diesen Umständen wird fast nur die Säure I gebildet, allein geringe Mengen der Säure II konnten auch hier nie vermieden werden. Die Trennung der beiden Säuren als solcher gelingt nicht sicher, dagegen lassen sich die Baryumsalze leicht durch fractionirte Krystallisation trennen.

Das Baryumsalz der Sulfonsäure I ist das schwerer lösliche, es krystallisirt bei richtiger Concentration zuerst in Nädelchen aus und kann in langen, farblosen, glänzenden Nadeln erhalten werden. Das Salz der Sulfonsäure II ist

---

[1]) In diesen Thatsachen bringt sich der logische Zusammenhang der von mir abgeleiteten Structurformel des Isochinolins mit der für die Constitution der Naphtalinderivate gefolgerten Auffassung in überraschender Weise zur Geltung. Denn wenn es richtig ist, dass in der Naphtalin-β-sulfonsäure die Sulfongruppe an den Ring mit nur partieller Centralbindung angelagert ist, dann folgert sich umgekehrt, unter Voraussetzung, dass für das Isochinolin der folgenden Constitutionsformel:



die Sulfonirung an dem stickstofffreien Ring stattfindet, für diese Formel der Schluss, dass die Sulfonirung nur an einer der beiden β-Stellen sich vollzieht, dass also nur zwei Monosulfonsäuren entstehen können. Und ebenso stimmt es mit der oben beschriebenen Thatsache, dass die Sulfonirung des Isochinolins nur in höherer Temperatur erfolgt, vorzüglich überein, dass auch die Naphtalin-βsulfonsäure zu ihrer Entstehung der Sulfonirung in der Wärme bedarf. Dass auch, wie schon oben beiläufig erwähnt, das Verhalten der beiden aus den Sulfonsäuren dargestellten Oxyisochinoline gleichfalls auf die β-Stellung ihrer Hydroxylgruppen hinweist, ist ein Umstand, der dieser Betrachtung jedenfalls noch grösseres Interesse verleiht, andererseits aber auch den definitiven Nachweis der Ortsbeziehungen für diese Verbindungen um so wünschenswerther erscheinen lassen muss.

leichter löslich und liefert weniger gut ausgebildete Krystalle, meist zu warzenförmigen Aggregaten vereinigte kleine Nädelchen. Beide Salze enthalten Krystallwasser, von dem sie einen Theil schon beim Liegen an der Luft, schneller im Exsiccator verlieren, von dem sie aber vollständig erst beim Trocknen bis gegen 200° befreit werden.

Zur Darstellung der Oxyisochinoline eignen sich die Baryumsalze direct nicht gut: Man setzt sie daher vorher, am besten mit Alkalicarbonat, um, wobei ebenso wie bei dem späteren Verschmelzen Kali oder Natron in keiner Hinsicht einen Unterschied zeigen. Bei dem Verschmelzen, das etwa bei 200° günstig verläuft, das wir aber meist ohne genaue Temperaturüberwachung über freier Flamme ausgeführt haben, wird die Masse zuerst gelb, dann grün und braun; Sobald die braune Farbe auftritt, und auch Geruch von Oxyisochinolin wahrzunehmen ist, wird der Process unterbrochen.

Oxyisochinolin I wird aus der Schmelze der Sulfonsäure I als graues bis braunes Pulver beim Ansäuern der alkalischen Lösung mit verdünnter Essigsäure gewonnen. Gereinigt wird es durch Kochen der alkoholischen Lösung mit Thierkohle. Es bildet dann ein blassgelbes, nahezu farbloses Pulver, das in kaltem Wasser kaum, in heissem Wasser, wie in Aether wenig löslich, in Alkohol leicht löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich ist. Bei vorsichtigem Sublimiren erhält man es als ein Gewirr kleiner, farloser Nadeln, die ebenso, wie die nicht sublimirte, gereinigte Substanz, bei 230° unter Zersetzung schmelzen.

Das salzsaure und das schwefelsaure Salz werden aus den concentrirten Lösungen der Base in den entsprechenden Säuren leicht schön krystallisirt erhalten. Sie bilden, ähnlich wie die Salze der Oxychinoline, intensiv schwefelgelbe Nadeln, oder auch compactere, aus einzelnen Nadeln zusammengesetzte Aggregate.

Das Platindoppelsalz, $(C_9H_6.OH.N.HCl)_2.PtCl_4 + 7H_2O$, fällt aus der salzsauren Lösung auf Zusatz von Platinchlorid als orangegelbes, schweres Krystallpulver, das durch Umkry-

stallisiren aus kochendem Wasser in prachtvollen, orangerothen, glänzenden, langen Nadeln und Säulen erhalten wird.

Oxyisochinolin-Jodmethylat I:

$$(C_9H_6 . OH . N) . CH_3J,$$

entsteht leicht, wenn gleiche Moleküle der beiden Bestandtheile im geschlossenen Rohr eine Stunde im Dampfbade erhitzt werden. Krystallisirt aus Wasser oder Weingeist in langen, strohgelben Nadeln, die wasserfrei sind und bei 239° zu einer schwarzen, zersetzten Masse schmelzen.

Oxyisochinolin-Chlormethylat I, aus dem Jodmethylat durch Umsetzung der wässrigen Lösung mit Chlorsilber dargestellt, ist in Wasser leicht löslich und bildet beim Eindunsten dieser Lösung gelbe Krystalle, die beim Erhitzen im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen bei 200° zusammenbacken, bei 220° schwarz werden und gegen 256°—258° anfangen zu schmelzen.

Oxyisochinolin-Methylsulfat I, durch Umsetzen des Jodmethylates mit schwefelsaurem Silber dargestellt, krystallisirt in grüngelben, flachen Nadeln und Blättchen, die Krystallwasser enthalten. Sie schmelzen bei 100° im Krystallwasser, werden dann nach einiger Zeit wieder fest und erleiden zuletzt unter starker Volumvermehrung gegen 270°—275° vollständige Zersetzung.

Zum Studium der aus den Alkylaten des Oxyisochinolins I entstehenden Basen wurde einerseits das Jodmethylat mit Silberoxyd, sodann mit Kali und endlich auch mit Aetzbaryt, andererseits auch das Methylsulfat mit Aetzbaryt zersetzt. In allen vier Fällen, in denen nach der früher beschriebenen Weise immer unter einer Aetherschicht gearbeitet wurde, wurde ein und dieselbe, in Aether absolut unlösliche Base erhalten, überhaupt nahm in keinem der angeführten Versuche der Aether eine nachweisbare Menge einer organischen Substanz auf. Die je nach Umständen durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol von den anhängenden Salzen befreite Base ist in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in rothgelben, strahlenartig gruppirten, langen, bandförmigen Platten, aus Alkohol in gelben, flachen Säulen, die

unter vorausgehender Zersetzung bei 175° schmelzen. Die Auflösungen reagiren stark alkalisch, sie nehmen Kohlensäure auf, liefern aber — genau so wie es früher für die quaternären Ammoniumhydroxyde, die vom p-Oxychinolin deriviren, angegeben[1]) ist — kein kohlensaures Salz in fester Form, auch nicht durch Fällen der mit Kohlensäure gesättigten alkoholischen Lösung durch Aether. Nach dem Auflösen in verdünnter Salzsäure führten alle vier, aus den einzelnen Versuchen je für sich verarbeiteten, Basen beim Eindampfen dieser Lösungen zu denselben, leicht löslichen, gelben Krystallen, die zweifellos identisch sind mit den beschriebenen Krystallen des Oxyisochinolin-Chlormethylates I, und in Uebereinstimmung damit bei 200° zusammenzusintern beginnen und gegen 259°—261° unter lebhafter Zersetzung schmelzen.

Oxyisochinolin II, in der gleichen Weise wie die isomere Base I, durch Verschmelzen der Sulfonsäure II gewonnen, ist im Aeusseren und in seinem allgemeinen Verhalten, was Löslichkeit etc. anbetrifft, der Base I durchaus ähnlich. Im Ganzen scheint das Oxyisochinolin II etwas subtilerer Natur, etwas unbeständiger zu sein, wie auch seine, sowie aller seiner Derivate Schmelz-, resp. Zersetzungs-Temperatur durchgehends eine bemerkenswerth niedrigere, als die der entsprechenden Isomeren I, ist. — In Form eines farblosen, resp. schwach gelblichen Krystallpulvers erhält man das Oxyisochinolin II nur durch Sublimation, wobei übrigens zu bemerken, dass es nur schlecht und nicht leicht sublimirt. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man auch das vorher durch Sublimation gereinigte Präparat wieder als ein unansehnliches, graubraun oder grünlichgrau gefärbtes Pulver, und dieselbe Farbe stellt sich auch für das fast farblose Sublimat nach einiger Zeit beim Aufbewahren an der Luft ein. — Mit Wasserdampf ist es, ebenso wie Base I, nicht flüchtig; es schmilzt bei 184° nach vorhergehendem Weichwerden.

Das salzsaure und ebenso das schwefelsaure Salz

---

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 524.

sind in Wasser ziemlich löslich und krystallisiren in schönen, gelben Krystallnadeln oder aus Nadeln bestehenden Krystallcomplexen.

Das Platindoppelsalz lässt sich ebenfalls aus heissem Wasser umkrystallisiren und bildet so wasserhaltige, sattgelbe, goldglänzende Nädelchen.

Oxyisochinolin-Jodmethylat II:

$$C_9H_6.OH.N.CH_3J + H_2O,$$

entsteht durch Erhitzen der Bestandtheile im geschlossenen Rohr ebenfalls bei Dampfbadtemperatur. Krystallisirt aus Wasser in prachtvollen, langen, gelben, glänzenden, biegsamen Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Beim Erhitzen schmelzen sie zunächst in diesem gegen 100°, werden dann etwa bei 100° wieder fest, beginnen darauf wieder gegen 215° zu erweichen und schmelzen bei 224° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit unter Zersetzung.

Oxyisochinolin-Chlormethylat II, aus dem Jodmethylat durch Umsetzung mit Chlorsilber dargestellt, bildet in Wasser sehr leicht lösliche, schwefelgelbe, durchsichtige Krystalle, die sich zu glänzenden, strahligkrystallinischen, krustenartigen Aggregaten zusammenlegen. Sie schmelzen bei 216°—218° zu einer rothen Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter Aufschäumen zersetzt.

Oxyisochinolin-Methylsulfat II, durch Umlagerung mit Silbersulfat aus dem Jodmethylat gewonnen, bildet gelbe, wasserhaltige Krystalle, die zunächst bei 100° im Krystallwasser schmelzen, nach einigem Erhitzen wieder erstarren und dann bei 230° unter lebhaftem Aufblähen Zersetzung erleiden.

Auch die angeführten Alkylate des Oxyisochinolines II wurden genau in der beschriebenen Weise einestheils der Zersetzung mit Silberoxyd, anderentheils der mit Kalihydrat, resp. mit Barythydrat unterworfen: Der Verlauf der Reaction war, genau wie bei den Alkylaten des Oxyisochinolin I, der, dass in allen vier Versuchen die nämliche, in Wasser lösliche, in Aether unlösliche Base mit den ausgesprochenen Eigenschaften eines Ammoniumhydroxydes gebildet wurde.

Das Oxyisochinolinmethylhydroxyd II, aus den verschiedenen Reactionsflüssigkeiten nach den wiederholt beschriebenen Methoden isolirt, bildet eine rothe, strahlig krystallinische, aus platten Nadeln zusammengesetzte, Masse die in Wasser wie in Alkohol leicht löslich ist, in diesen Lösungen in der Kälte Kohlensäuregas bindet, dasselbe aber beim Erwärmen, ebenso auch beim längern Stehen an der Luft und im Exsiccator, wieder abgiebt und auch beim Fällen der alkoholischen, mit Kohlensäure gesättigten Lösung durch Aether ein kohlensaures Salz in fester Form nicht entstehen lässt. — Die aus Wasser krystallisirte Base enthält Krystallwasser, das sie, wie es scheint, schon beim Stehen über Schwefelsäure abgiebt; ungetrocknet schmilzt sie beim Erhitzen zunächst in diesem Krystallwasser bei 85° bis 90°, während die vorsichtig getrocknete Substanz bei 130° anfängt weich zu werden, aber erst gegen 180° zu einer dicken, fast schwarzen Flüssigkeit vollständig geschmolzen ist, die bei weiterem Erhitzen unter starkem Aufschäumen vollkommen zersetzt wird.

Das salzsaure Salz des Ammoniumhydroxydes ist identisch mit dem beschriebenen Chlormethylat II. Es wurde durch Auflösen der bei den angeführten Versuchen erhaltenen Präparate in verdünnter Salzsäure und Eindampfen dieser Lösungen in den charakteristischen gelben, krystallinischen Krusten mit dem Schmelzpunkt 216°—218° erhalten.

Die im Vorstehenden kurz zusammengefassten Angaben werden genügen, um zu beweisen, dass die beschriebenen Oxyisochinoline, in voller Analogie mit dem p-Oxychinolin, aus ihren Alkylaten durch Kali sowohl wie durch Silberoxyd nur Ammoniumhydroxyde entstehen lassen. — Die Untersuchungen im Einzelnen werden fortgesetzt.

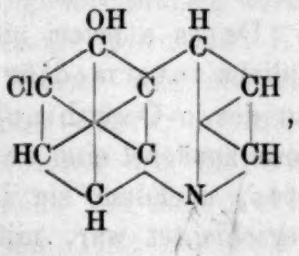
III. ana-Oxy-p-Chlorchinolin;

von

Ad. Claus und H. Howitz.

Von den vier benzolseitig hydroxylirten Chinolinen ist noch das ana-Oxychinolin in Betreff des Ver-

haltens seiner Halogenalkylate bei der Zersetzung durch Silberoxyd und durch Kali bis jetzt ganz unerforscht. Nach den im Ganzen wenig ausführlichen Angaben, die über dieses Oxychinolin selbst vorliegen, erscheint dasselbe als eine nicht besonders liebenswürdige, vielmehr nur schwer rein zu erhaltende Substanz; und dass das in der That so ist, hat Hr. Grau in der letzten Zeit in meinem Laboratorium zu bestätigen Gelegenheit gehabt. Ohne deshalb jedoch auf die Untersuchungen des einfachen ana-Oxychinolins zu verzichten, haben wir einstweilen das in der p-Stellung chlorirte Derivat des ana-Oxychinolins zu unsern Studien benutzt, das von Dr. Schedler[1]) aus dem ana-Nitro-p-Chlorchinolin über die entsprechende ana-Amidoverbindung dargestellt und in der Form des Jodmethylates uns in grösserer, als zu unseren Untersuchungen nöthiger Menge in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt worden ist.

Das ana-Oxy-p-chlorchinolin: 

,

ist von Schedler aus dem entsprechenden Amidochlorchinolin[2]) durch Zersetzen des Diazoderivates mittelst sehr verdünnter Kupferchlorürlösung dargestellt worden. Es krystallisirt in schwach gelben, fast farblosen Nadeln, welche in kochendem Wasser, in Alkohol, Aether und Chloroform löslich sind, leicht sublimiren und bei 183°—184° schmelzen.

	Berechnet:	Gefunden: (Schedler)
C	60,16	60,04 %
H	3,33	3,30 „

[1]) Alfred Schedler, Inaug.-Diss. Freiburg i. B. 1891. — Ein ausführlicher Auszug dieser Arbeit wird nächstens im Zusammenhang mit anderen Chinolinuntersuchungen in diesem Journal erscheinen.

Ad. Claus.

[2]) Die Ortsbestimmung dieses Oxychlorchinolines ist von Schedler einwandfrei dadurch geliefert, dass aus derselben Diazoverbindung durch Zersetzen mit concentrirtem Kupferchlorür das p-ana-Dichlorchinolin vom Schmelzp. 85° erhalten wurde.

ana-Oxy-p-chlorchinolin-Jodmethylat:

$$C_9H_5.\overset{5}{O}H.\overset{4}{C}l.N.CH_3J,$$

entsteht, wenn die molekularen Mengen der beiden Componenten im geschlossenen Rohr etwa 3 Stunden im Dampfbad erhitzt werden. Aus Wassser krystallisirt es in messinggelben, kurzen Nadeln, welche bei 199°—201° schmelzen und sich zersetzen.

Das Chlormethylat: $C_9H_5.\overset{5}{O}H.\overset{4}{C}l.N.CH_3Cl + H_2O$, durch Umsetzung der Lösung des Jodmethylates mit Chlorsilber dargestellt, bildet in Wasser leicht lösliche, gelbe Nadeln. Dieselben enthalten Krystallwasser, das sie bei 100°—110° verlieren, und schmelzen bei 235°—240° zu einer dunkeln Flüssigkeit, die sich bei weiterem Erhitzen unter lebhaftem Aufschäumen zersetzt.

Zersetzung des Jodmethylates durch Kali.

Da es a priori nicht ausgeschlossen erschien, dass eine ähnliche intermediäre Umsetzung, wie sie für die Alkylate des o-Oxychinolins festgestellt ist, eintreten könnte, wurde zunächst eine concentrirte Lösung des Jodmethylates, nachdem sie in einem passenden Gefäss mit Aether überschichtet war, mit der, einem halben Molekül entsprechenden Menge einer mässig verdünnten Kalilauge versetzt. Sofort kündigt sich das Eintreten der Reaction durch Umschlagen der gelben Farbe der Lösung in eine röthliche an, und beim Schütteln nimmt der Aether eine intensiv gelbe Farbe an. Hebt man einen Theil der klaren Aetherlösung ab und dunstet dieselbe ein, so hinterbleibt in reichlicher Menge ein gelbes, dickes Oel, das an der Luft bald dunkler und zähflüssiger wird, kurz ganz die Eigenschaften zeigt, welche wir als charakteristisch für die Alkylenchinoliniumbasen so oft beschrieben haben. Schüttelt man die klar abgehobene, alkalisch reagirende Aetherlösung mit verdünnter Salzsäure, so wird der Aether entfärbt und beim Eindampfen der salzsauren Lösung hinterbleiben unverkennbar die oben beschriebenen gelben Krystalle des bei 236° schmelzenden Chlormethylates des ana-Oxy-p-chlorchinolines. — Setzt man nach der Erneuerung des über-

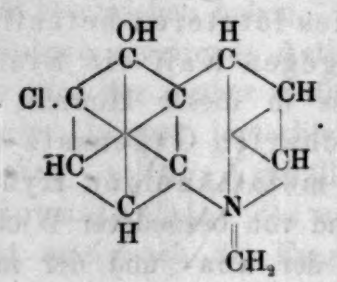
geschichteten Aethers die zweite Hälfte der ein Mol. (auf das Jodmethylat) ausmachenden Kalimenge der Reactionsflüssigkeit zu, so wird auch die zweite Hälfte des Jodmethylates in derselben Weise zerlegt und an dem Vorgang, dass die ausgeschiedene Chinoliniumbase von dem Aether aufgenommen wird, wird auch dann Nichts geändert, wenn man einen Ueberschuss der mässig concentrirten Kalilauge zusetzt. Erst wenn der alkalischen Lösung festes Kali in Stücken zugegeben wird, so dass eine bestimmte Concentration derselben erreicht ist, dann tritt eine Aenderung der Erscheinungen ein: Der Aether wird entfärbt und in der dickflüssigen Kalilauge scheiden sich tiefdunkelrothe Krystallnadeln aus! Offenbar hat sich bei einer bestimmten Stärke der Kalilauge die durch die Hydroxylgruppe gegebene Phenolnatur der im Aether gelösten Chinoliniumbase zur Geltung gebracht, und es ist das Kaliumsalz des Oxychinolinderivates entstanden, das in der concentrirten Lauge ausgesalzen worden ist. — Uebergiesst man die von der Lauge getrennten Krystalle mit Aether und schüttelt mit Wasser oder mit einer entsprechend geringen Menge verdünnter Säure, so erfolgt Dissociation, resp. Zerlegung des Kalisalzes und die Oxychinoliniumbase wird wieder als solche von dem Aether aufgenommen. Dass das letztere in der That der Fall ist und durch die Berührung mit der starken Lauge die Base durchaus keine Veränderung erlitten hat, geht daraus hervor, dass auch aus dieser ätherischen Lösung durch Salzsäure wieder das ana-Oxy-p-chlorchinolin-Chlormethylat erhalten wird.

Es kann also nach diesen Untersuchungen keinem Zweifel unterliegen, dass durch den Eintritt einer Hydroxylgruppe in die Anastellung des Chinolinmoleküls für die Functionen des letzteren betreffs des Verhaltens seiner Alkylate gegen Kali ein Einfluss nicht ausgeübt wird, und dass in dieser Hinsicht das anaständige Hydroxyl einen scharfen Gegensatz zu dem paraständigen und zu dem metaständigen Hydroxyl bildet. Besonders auffallend und von besonderer Wichtigkeit muss diese Verschiedenheit der ana- und der meta-Stellung er-

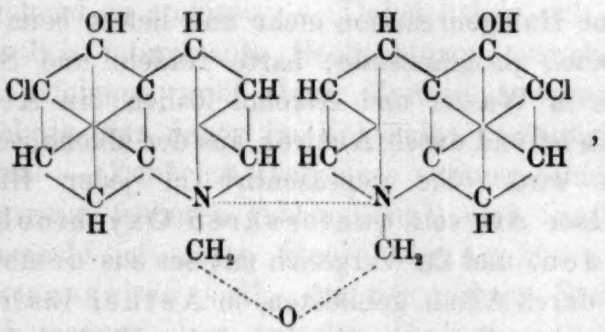
scheinen, da beide, auf den einfachen Benzolkern reducirt, sich als ursprünglich gleichwerthige meta-Stellungen gegenüber dem Stickstoffatom des Chinolines kennzeichnen! Und von diesem Gesichtspunkt aus bieten die hier erörterten Reactionen einen ausserordentlich interessanten und lehrreichen Einblick in die Aenderungen, welche für die Bedeutung bestimmter Ortsbeziehungen erwachsen, je nachdem sie am einfachen Benzolkern, oder an einem System mehrerer Ringe zur Geltung kommt. —

An den Alkylaten einiger Chinaalkaloide, besonders aber an den Alkylaten der Cinchoninsäure ist es mir, wie ich glaube, vor einiger Zeit gelungen, die richtige Erklärung für die Natur der so lange umstrittenen Chinoliniumbasen, welche in Aether löslich und keine Ammoniumoxydhydrate sind, aufzufinden und in überzeugender Weise darzulegen. — Die darauf bezügliche ausführliche Abhandlung mit dem experimentellen Material wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen, hier sei das Folgende kurz resümirt:

Die Zersetzung der Halogenalkylate des Chinolins, sowie seiner einfachen Chlor-, Brom-, Nitro-Derivate, soweit dabei die in Aether löslichen, leicht verharzenden Ammoniumbasen — sei es durch ein Alkali oder durch Silberoxyd — gebildet werden, erfolgt in der Art, dass das Halogenatom mit einem Wasserstoffatom des Alkylrestes zusammen als Halogenwasserstoff entzogen wird. Es entsteht also, indem das fünfwerthige Stickstoffatom mit dem entstehenden Alkylen- oder richtiger Alkyliden-Rest eine zweite Bindung eingeht, z. B. aus unserem hier besprochenen ana-Oxy-p-chlorchinolin-Jodmethylat das Methylen-Oxychlorchinolinium der folgenden Structur:



Wie man leicht sieht, finden in dieser Structurformel alle die bekannten Reactionen dieser Chinolinbasen ihre einfachste Erklärung, vor Allem aber gelangt die von mir so lange schon hervorgehobene Eigenschaft dieser Basen, unter Aufnahme eines halben Atoms Sauerstoff und unter Bildung eines nicht mehr basischen Produktes oxydirt zu werden, auf Grund dieser Structur erst zu einer sachgemässen Auffassung: Indem zwei Moleküle der Base ein Atom Sauerstoff aufnehmen, tritt das letztere mit den zwei Alkylen-Stickstoff-Gruppen zu einem geschlossenen Fünferring nach folgendem Schema zusammen:



worin die punktirten Linien die bei dem Oxydationsvorgang sich neu schliessenden Bindungen ausdrücken.

Derartige Alkylencinchoxin-Verbindungen, wie ich diese Körpergruppe bezeichne, habe ich mit Kickelhayn und Gabriel als Derivate der Cinchoninsäure im krystallisirten Zustand erhalten und mit voller Sicherheit definirt: Dagegen für die einfachen Chinolinalkylate habe ich derartige Oxydationsprodukte noch nicht als krystallisirte und gut charakterisirte Verbindungen fassen und isoliren können; sie scheinen zumeist verharzt zu bleiben.

In der oben beschriebenen Methylenbase des ana-Oxy-p-Chlorchinolins endlich glaube ich hoffen zu dürfen, ein passendes Material für diese Untersuchungen gefunden zu haben, und daher möchte ich hiermit die Verfolgung derselben angekündigt haben.

Zersetzung des ana-Oxy-p-chlorchinolin-Jodmethylates durch feuchtes Silberoxyd.

Auch diese Reaction wurde mit der concentrirten wässrigen Lösung des Jodmethylates unter einer bedeckenden Aetherschicht in der gewöhnlichen Weise ausgeführt. Sobald das erste Silberoxyd zugegeben ist, schlägt die gelbe Farbe der Lösung in Roth um, aber auch nach Zugabe eines Ueberschusses von Silberoxyd hat die ätherische Schicht trotz wiederholten Durchschüttelns keine nachweisbare Menge der gebildeten Base aufgenommen. Die von den Silberverbindungen abfiltrirte, tiefrothe, stark alkalische wässrige Lösung giebt keine Halogenreaction mehr und liefert beim Eindunsten lange, rothe, glasglänzende, harte Nadeln und Säulen einer Base, die in Wasser und Alkohol löslich, in Aether ganz unlöslich ist und durch Aether aus der alkoholischen Lösung ausgefällt wird. Sie repräsentirt in jeder Hinsicht den Typus dieser Art von quaternären Oxychinolinmethylhydroxyden, und ihr Vergleich mit der aus demselben Jodmethylat durch Alkali gebildeten, in Aether löslichen Base — aus beiden Basen entstehen beim Neutralisiren mit der gleichen Säure identische Salze, nämlich die Alkylate — illustrirt so recht deutlich den Unterschied zwischen einem Chinolinalkylhydroxyd und einem Alkylen-Chinolinium!

Das ana-Oxy-p-chlorchinolinmethyloxydhydrat krystallisirt in prachtvollen, granatrothen, grossen, durchsichtigen Säulen, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Sie enthalten Krystallwasser, das sie gegen 100° abgeben. Beim Erhitzen fangen sie gegen 170° an, sich zu schwärzen, schmelzen aber erst bei 230° unter lebhafter Zersetzung. — Mit Salzsäure eingedampft, liefern sie das oben beschriebene Chlormethylat in den gelben, gegen 240° schmelzenden Krystallen. — Die genauere Untersuchung, namentlich darüber, ob wie bei den Alkylhydroxyden des p-Oxychinolins ein intramolekulares Anhydrid zu erhalten ist, wird fortgesetzt.

Anhangsweise sei hier zugefügt, dass, um jeden event. Einwand wegen des vorhandenen p-ständigen Chloratomes auszuschliessen, auch das Jodmethylat des ana-Nitro-p-chlorchinolins den gleichen

Untersuchungen unterworfen wurde: Sowohl durch Kali, wie durch Silberoxyd wird aus dieser Verbindung nur die in Aether lösliche Methylen-Chinoliniumbase erhalten. Auch diese Untersuchung wird fortgesetzt! —

IV. o-Oxy-Chinolin.

Nach den für die anderen Oxychinoline gemachten Erfahrungen erschien es nothwendig, die Zersetzungen des Jodmethylates auch dieses Oxychinolines genauer und im Einzelnen zu verfolgen und vor Allem die durch Silberoxyd, resp. durch Kali im Ueberschuss, entstehende Base eingehend zu studiren. — Dabei haben sich denn ganz ausserordentlich interessante Beobachtungen ergeben, deren genauere Verfolgung wohl einige Zeit in Anspruch nehmen dürfte, und die wir daher im Folgenden vorläufig kurz darlegen wollen. — Zunächst aber muss vorausgeschickt werden, dass in unserer früheren Abhandlung[1]) eine irrthümliche Angabe gemacht ist, deren Berichtigung hier allem Anderen vorausgehen soll. An der citirten Stelle S. 510 ist nämlich gesagt, dass aus den Halogenalkylaten des o-Oxychinolins bei vollständiger Umsetzung mit Alkalien Ammoniumbasen entständen, die sich durch ihre Löslichkeit in Aether als sauerstofffreie Ammoniumbasen charakterisirten. Diese Angabe ist, wie gesagt, unrichtig und beruht, wie wir uns jetzt überzeugt haben, auf einer Verwechslung mit einem Versuch, der mit dem Methylester[2]) des o-Oxychinolinjodmethylates ausgeführt worden ist. — Wie weiter unten gezeigt wird, entsteht aus dem Jodmethylat des o-Oxychinolines durch Silberoxyd, wie durch Alkali im Ueberschuss, ein und die-

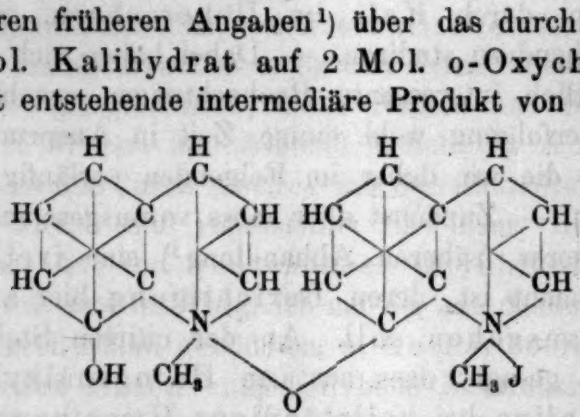
[1]) Dies. Journ. [2] 43, 510.

[2]) Vergl. dies. Journ. [2] 42, 229 u. 43, 519. — Aus dem o-Methoxychinolin-Jodmethylat entsteht durch Kali wie durch Silberoxyd dieselbe in Aether lösliche, ein gelbes allmählich erstarrendes Oel bildende Base; während im Gegensatz dazu aus dem p-Methoxychinolin-Jodmethylat durch Silberoxyd das in Aether unlösliche quaternäre Methylhydroxyd gebildet wird, dagegen nur durch Alkali die in Aether lösliche Methylen-Chinoliniumbase entsteht. —

selbe Base: nämlich das quaternäre Methylhydroxyd, das als echtes Ammoniumoxydhydrat in Aether durchaus unlöslich ist.

Es verhält sich also betreffs seiner Halogenalkylate auch in dieser Beziehung — und nicht blos durch Bildung des intermediären Jodids — das o-Oxychinolin durchaus nicht analog dem ana-Oxychinolin, sondern in ihm als dem o-Oxyderivat kommt die eigenthümliche, sogenannte Peri-Beziehung zwischen Hydroxyl und Stickstoff ganz besonders mit ganz besondern Reactionseigenthümlichkeiten zur Geltung.

Unseren früheren Angaben[1]) über das durch Einwirkung von 1 Mol. Kalihydrat auf 2 Mol. o-Oxychinolinjodmethylat entstehende intermediäre Produkt von der Formel:



möchten wir nachtragen, dass die auch von uns angenommene Bezeichnung desselben als „rothes Jodid“[2]) keine passende ist, insofern das reine Präparat nach dem Umkrystallisiren nicht mehr rothe Krystalle, sondern orangegelbe, prachtvolle, dünne, zolllange Nadeln bildet. Nur wenn ihm etwas seines Kaliumsalzes oder verharztes Produkt anhaftet, zeigt es die intensiv rothe Farbe. — Wie schon von Lippmann und Fleissner hervorgehoben, wird dieses intermediäre Jodid durch Kali nicht ohne Weiteres im gleichen Sinn weiter zersetzt, sondern beim Zusammenkommen mit einem zweiten Mol. Kali (d. h. mit noch einmal der gleichen Menge, welche die erste Umsetzung bewirkt hat) wird das Jodid nur unter Bildung des einfachen Kaliumsalzes zu einer dunkelrothen Lösung aufgenommen. Die Lösung dieses Kalisalzes lässt sich, ohne irgend eine Veränderung zu erleiden, zur Trockne

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 226 ff.

[2]) Vergl. Lippmann u. Fleissner, Wien. Mon. 1889, 10, 669.

eindampfen, so dass der feste, eine dunkelorange gelbe krystallinische Masse bildende Rückstand nach dem scharfen Trocknen auf Zusatz der das zweite Kalimolekül sättigenden Menge einer Säure wieder das intermediäre Jodid der oben citirten Zusammensetzung liefert. — Erst wenn man zu der rothen Lösung des Kaliumsalzes noch einmal die gleiche Menge Kalilauge zugiebt und nun direct über freier Flamme eindampft, dann tritt bei einer recht starken, wohl schon fast als Schmelze zu bezeichnenden Concentration die weitergehende Umsetzung ein: Es scheidet sich auf einmal eine dunkelrothe, mehr harzige oder dickölige Masse ab, die sich von dem gebildeten Jodkalium und dem überschüssigen Kali leicht trennen lässt und beim Umkrystallisiren aus Wasser schöne, grosse, granatrothe Säulen einer jodfreien Base, nämlich des unten beschriebenen o-Oxychinolinmethylhydroxyds, liefert. —

Durch Einwirkung von Silberoxyd wird das intermediäre Jodid aus dem o-Oxychinolin-Jodmethylat unter keinen Umständen erhalten, sondern wenn man die Lösung des Jodmethylates auch mit noch so wenig Silberoxyd versetzt, so nimmt sie sofort stark alkalische Reaction an (das intermediäre Jodid reagirt nicht alkalisch) und die Lösung enthält neben dem unveränderten Jodmethylat nur die in Aether ganz unlösliche Base, die schliesslich nach Zugabe eines kleinen Ueberschusses von Silberoxyd als einziges Produkt in quantitativer Ausbeute erhalten wird. — Ist die Umsetzung richtig geleitet, so enthält die sogleich von den Silbersalzen abfiltrirte dunkelrothe Lösung nur sehr geringe Mengen Silber gelöst, die man durch Eindampfen auf dem Wasserbad und Aufnehmen des Rückstandes in Wasser ohne jede Gefahr entfernen kann. Aus der wässrigen Lösung erhält man das

o-Oxychinolinmethyloxydhydrat:

$$C_9H_6 . \overset{2}{O}H . N . CH_3 . OH + H_2O,$$

in durchsichtigen, rothen, säulenförmigen Krystallen, welche Krystallwasser enthalten, das sie schon im Exsiccator über Schwefelsäure verlieren. Beim Entwässern im Trockenschrank

muss Vorsicht angewendet werden, da leicht Verharzung eintritt. — Erhitzt man die Krystalle im Schmelzpunktsbestimmungsröhrchen, so erweichen sie bei etwa 110° und schmelzen gegen 115° zu einer dunklen Flüssigkeit, die sich rasch unter Schwärzung und Aufschäumen zersetzt. — In Alkohol ist die Base leicht löslich und wird durch Aether aus dieser Lösung in Form kleiner Nädelchen gefällt: Chloroform löst die Verbindung beim Erwärmen mit violetter Farbe und scheidet beim Erkalten wieder rothe Nadeln aus. — Die wässrige wie die alkoholische Lösung der Base nehmen unter nachweisbarer Abnahme ihrer alkalischen Reaction und, indem sie eine auffallend hellere Farbe annehmen, Kohlensäure auf, geben dieselbe aber unter Wiederkehr der basischen Eigenschaften und der rothen Farbe nicht nur beim Erwärmen, sondern auch beim Eindunsten und sogar beim längeren Stehen an der Luft wieder ab. Ein kohlensaures Salz im festen Zustand ist nicht zu erhalten und ebenso wenig zieht die trockne Base Kohlensäure aus der Luft an. Wahrscheinlich kann das krystallwasserfreie o-Oxychinolinmethylhydroxyd: $C_9H_6.\overset{2}{O}H.N.CH_3.OH$, noch 1 Mol. Wasser abgeben und in das entsprechende, sogenannte Phenolbetaïn übergehen. Die analytischen Beweise hierfür, wie die detaillirten Angaben überhaupt müssen für eine spätere Mittheilung verschoben werden. —

Hier sei nur noch erwähnt, dass die von Lippmann und Fleissner als Methoxychinolin-Oxychinoliniummethylhydrat[1]) beschriebene Verbindung sicher nichts Anderes ist, als dasselbe o-Oxychinolinmethylhydroxyd. Die von ihnen bei der Analyse erhaltenen Zahlen, welche auf eine Formel: $C_{20}H_{20}N_2O_3$ stimmen, finden ihre Erklärung darin, dass beim Trocknen bei 102° ein Theil des Ammoniumhydroxydes in das oben erwähnte betaïnartige, innere Anhydrid übergegangen ist: Ein Gemisch aus gleichen Molekülen Hydrat: $C_{10}H_{11}NO_2$ — und Anhydrid: $C_{10}H_9NO$, giebt genau die von Lippmann und Fleissner gefundene Summenformel $C_{20}H_{20}N_2O_3$. — In den Eigenschaften der grossen Unbeständigkeit der Lösung, der Zerfliesslichkeit der Krystalle und

[1]) Wien. Mon. 10, 669.

des Kohlensäure-Anziehens aber können wir die Angaben von Lippmann und Fleissner nicht bestätigen. —

Zur bequemeren Reindarstellung der Base hatten wir von dem Jodmethylat mit Silbersulfat umgesetzt und brachten nun das in schönen gelben, in Wasser ausserordentlich leicht löslichen Nadeln krystallisirende o-Oxychinolin-Methylsulfat mit wässriger Aetzbarytlösung zur Zersetzung. — Auffallender Weise kann bei dieser Reaction unter keinen Umständen ein dem beschriebenen Jodid analoges, intermediäres Umsetzungsprodukt erhalten werden, sondern stets, auch wenn man noch so wenig, weit weniger als die Hälfte der dem Sulfat entsprechende Menge, Barytlösung hinzusetzt, wird — genau wie bei der Zersetzung durch Silberoxyd — die, eine intensive rothe Farbe annehmende Lösung stark alkalisch und enthält neben dem unveränderten Methylsulfat nur das Ammoniumhydroxyd. Es ist auch zum Vollenden der Reaction durchaus kein Erwärmen nöthig, sondern mit der genau äquimolekularen Menge Aetzbaryt in ganz verdünnter wässriger Lösung verläuft die Umsetzung in der Kälte quantitativ.

Wendet man Aetzbaryt zur Zersetzung des o-Oxychinolin-Jodmethylates an, so tritt genau die entgegengesetzte Erscheinung im Verlauf der Reaction ein: Man mag auf das Jodmethylat einen noch so grossen Ueberschuss von Aetzbaryt zur Anwendung bringen, und die auf diese Weise erhaltene dunkelrothe Lösung noch so lange über freier Flamme kochen und endlich selbst zur Trockne eindampfen, man bringt es nicht über das intermediäre Umsetzungsprodukt hinaus, aus dessen in orangegelben Nadeln krystallisirendem Baryumsalz beim Neutralisiren mit einer Säure immer nur die beschriebenen Krystalle des intermediären Jodides wieder erhalten werden.

Es fragt sich nun, wie wird die Reaction ihren Verlauf nehmen, wenn man das o-Oxychinolin-Methylsulfat durch Kali zur Umsetzung bringt? Wenn auch da ein intermediäres Umsetzungsprodukt nicht erhalten werden kann, dann dürfte die Frage ein besonderes Interesse gewinnen und

zur Ausdehnung der Versuche auf die Alkylate anderer zweibasischer Säuren auffordern.

Nach einem vorläufigen Versuch, bei welchem auf eine ganz concentrirte wässrige Lösung des Methylsulfates die Hälfte der zum Neutralisiren der Schwefelsäure nöthigen Menge Kali gegeben wurde, scheint es allerdings so zu sein, dass ein intermediäres Sulfat nicht gebildet wird; wenigstens konnte ein solches nicht gewonnen werden. Ebenso wenig konnte aber bei der grossen Löslichkeit des Methylsulfats in Wasser bisher eine sichere Trennung derselben von gebildetem Ammoniumhydroxyd erreicht und so das Entstehen des Letzteren mit voller Sicherheit nachgewiesen werden.

Freiburg i. B., Januar 1892.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

S. M. Jörgensen.

X. Ueber die Rhodosochromsalze.

In meiner Abhandlung über die Luteochromsalze[1]) bemerkte ich, dass man beim Stehenlassen des zur Darstellung dieser Salze dienenden, bei niedriger Temperatur durch Wasserzersetzung oxydirten Gemisches ein neues rothes Chromammoniakchlorid erhalten konnte, und dass man, von 80 Grm. Kaliumdichromat ausgehend, so schon nach acht Tagen 2 bis 3 Grm. des neuen Chlorids gewinnen konnte[2]), welches ich jetzt Rhodosochromchlorid nenne. Seitdem habe ich dasselbe in weit grösseren Mengen erhalten, nur bei längerem Stehenlassen des Gemisches. Zu diesem Zwecke wurden 6 Portionen des oxydirten Gemisches, jede von 80 Grm. Kaliumdichromat gebildet, in wohl verschlossenen Flaschen bei Seite gestellt. Nach vier Monaten wurden drei aufgearbeitet und ergaben

[1]) Dies. Journ. [2] **30**, 2 u. 3. [2]) Das. S. 4.

je 12 Grm. des neuen Chlorids. Die tief rothen, von dem Gemenge des Rhodosochlorids mit Salmiak einfach abgegossenen Flüssigkeiten wurden wieder in verschlossenen Flaschen hingestellt, nachdem zu jeder derselben 10 Grm. troublirter Salmiak zugefügt waren, um auch bei den wechselnden Zimmertemperaturen die Flüssigkeit mit Salmiak gesättigt zu erhalten. Ein Jahr später wurden die drei noch nicht in Arbeit genommenen Flaschen, welche somit 16 Monate gestanden hatten, aufgearbeitet; aus jeder derselben wurden 34 bis 36 Grm. rohes Rhodosochlorid gewonnen. Auch hier wurden die abgegossenen Flüssigkeiten wie oben wieder hingestellt. Jetzt, nach vier Jahren, konnte ich aus allen sechs hingestellten Flüssigkeiten zusammen noch 100 Grm. Rhodosochlorid gewinnen. Im Ganzen wurden somit etwa 240 Grm. des neuen Chlorids erhalten. Nimmt man an, dass das Luteochlorid einfach nach der Gleichung:

$$2(Cr,\,6NH_3)Cl_3 + 5H_2O = (HO)_3 . (Cr_2,\,6NH_3)Cl_3,\;2H_2O + 3NH_4Cl + 3NH_3$$

vollständig in Rhodosochlorid übergehe, so sollten nur etwa 176 Grm. letzteren Chlorids erhalten werden können; denn aus jeder der angewandten Portionen kann (vergl. a. a. O.) nur etwa 50 Grm. Luteochromnitrat erhalten werden. Doch geht sicherlich eine nicht unerhebliche Menge des letzteren Salzes verloren.

Die Darstellung des Rhodosochlorids aus den lange genug stehen gelassenen Gemischen ist sehr einfach. Die überstehende, tief rothe Flüssigkeit[1]) wird möglichst scharf von dem mit bisweilen mehrere Millimeter grossen Rhodosochloridkrystallen durchsetzten Salmiakkuchen abgegossen. Dann wird der letztere mit nicht zu viel kaltem, salzsaurem Wasser über-

[1]) Diese Flüssigkeit enthält noch jetzt (nach vier Jahren) Rhodosochromchlorid, denn beim Vermischen mit einigen Volumen verdünnter Salpetersäure scheiden sich erkennbare Mengen Rhodosonitrat krystallinisch ab (vergl. unten S. 264). Beim Zusatz von 3 Volumen roher Salzsäure scheidet sie nach einigen Stunden ähnliche Gemenge von Chlorotetrammin- und Chloropurpureochromchlorid in nicht unerheblichen Mengen ab, wie die, welche ich in meiner ersten Arbeit über Chromammoniakverbindungen (dies. Journ. [2] **20**, 112 ff.) beschrieben habe. Während aber in diesen letzteren das Chlorotetramminchlorid vorwiegt, besteht hier die Hauptmenge aus Chloropurpureochlorid.

gossen. Durch gutes Schütteln erhält man dann eine gesättigte Salmiaklösung, worin das Rhodosochlorid unlöslich ist. Letzteres wird so gut wie möglich in der Flüssigkeit aufgeschlemmt und mit derselben abgegossen. Jetzt fügt man von Neuem salzsaures Wasser zu dem mit Krystallen durchsetzten Salmiak, schüttelt kräftig um, bis man schliesslich allen Salmiak gelöst erhält, während die gemischten Decantate das aufgeschlemmte Salz im Verlauf von ein paar Stunden absetzen. Die obenstehende Salmiaklösung wird abgegossen, das Rhodosochlorid mit dreifach-verdünnter Salzsäure (d. h. ein Gemenge von 1 Vol. conc. Salzsäure mit 3 Vol. Wasser) salmiakfrei und schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen. Das lufttrockne rohe Salz ist so rein, dass die wässrige Lösung durch verdünnte Salpetersäure vollständig entfärbt wird, indem sich alles Chrom als in verdünnter Salpetersäure unlösliches Rhodosonitrat abscheidet (vergl. unten S. 264); aber es kann andere Unreinigkeiten enthalten. Am besten wird es gereinigt beim Fällen der starken wässerigen Lösung mit festem Salmiak, welcher zu diesem Zwecke selbstverständlich vollständig klar in Wasser löslich sein muss. Solcher Salmiak wird leicht aus den im Handel vorkommenden grossen Salmiakkuchen durch Troubliren erhalten, während der im Handel befindliche troublirte Salmiak selten klar in Wasser löslich ist. Löst man 25 Grm. rohes Rhodosochlorid in 450 Ccm. kaltem Wasser, dem einige Tropfen verdünnte Salzsäure zugefügt worden sind, und versetzt die filtrirte Flüssigkeit mit 80 Grm. troublirtem Salmiak in Antheilen unter Umrühren, so wird das Rhodosochlorid annähernd vollständig als dunkel carmesinrother, glänzender Krystallsand abgeschieden. Mit der noch sehr kalten Flüssigkeit wird der Niederschlag auf das Saugfiltrum gebracht, mit reiner drittelverdünnter Salzsäure salmiakfrei und dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Aus 25 Grm. rohem Salz werden unschwer 22 bis 23 Grm. reines gewonnen.

Unter dem Mikroskop erscheint das Salz in schief abgeschnittenen, am häufigsten flachen, nicht selten rhomboëderähnlichen Prismen, die mit rein carmoisinrother (gar nicht carminrother) Farbe durchsichtig sind. Neben Vitriolöl verliert das lufttrockne Salz, obwohl langsam, 1 Mol. Wasser

unter deutlicher Verwitterung. Bei 100° zersetzt es sich allmählich, verliert immer mehr an Gewicht, bis es 22% verloren hat und dunkel blaugrau geworden ist. Ob der Rückstand aus $(HO)_3(Cr_2, 3NH_3)Cl_3$ besteht, was einem Gewichtsverlust von 21,72% entsprechen würde, muss dahingestellt bleiben.

Die Analyse ergab Folgendes:

0,7963 Grm. (lufttrocken) verloren neben Vitriolöl 0,0388 Grm.

0,4065 Grm. (desgl.) gaben bei vorsichtigem Rösten 0,1549 Grm. Cr_2O_3.

0,4025 Grm. (desgl.) gaben beim Kochen der wässrigen Lösung Chromoxydhydrat, welches beim Glühen 0,1539 Grm. Cr_2O_3 hinterliess.

0,3919 Grm. (desgl.) lieferten nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,4211 Grm. AgCl.

0,4106 Grm. schöne, ausgesuchte Krystalle, aber nicht besonders gereinigt, verloren neben Vitriolöl unter deutlicher Verwitterung in 14 Tagen 0,0200 Grm., dann nichts mehr, und gaben 0,1564 Grm. Cr_2O_3.

0,3027 Grm. (lufttr., gereinigt) lieferten 58,0 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 20,5° und 754 Mm. Quecksilberdruck.

0,4075 Grm. (desgl.; anderes Präparat) gaben 74,8 Ccm. Stickstoff, feucht gemessen bei 17,2° und 750,3 Mm. Druck.

	Rechnung:			Gefunden:				
6 N	84	20,97	—	—	—	21,22	21,05
3 HO, 18 H	69	17,24	—	—	—	—	—
2 Cr	105	26,22	26,15	26,22	26,14	—	—
3 Cl	106,5	26,57	—	26,58	—	—	—
H_2O	18	4,50	—	—	—	—	—
H_2O	18	4,50	4,87	—	4,87	—	—
$)_3 . (Cr_2, 6NH_3) . Cl_3, 2H_2O$	400,5	100,00	—	—	—	—	—

In Wasser löst das Salz sich leicht mit prachtvoll carmincarmoisinrother Farbe und neutraler Reaction. Bei 18° erfordert 1 Thl. Salz 10,6 Thle. Wasser zur Lösung.

6,5017 Grm. der bei 19,6° gesättigten Lösung wurden mit Wasser verdünnt und gekocht. Das hierdurch abgeschiedene Chromoxyd hinterlies beim Glühen 0,2227 Grm. Cr_2O_3, 0,5895 Grm. lufttrocknen Salzes entsprechend. Somit löst sich bei 19,6° 1 Theil Salz in 10,20 Theilen Wasser.

6,298 Grm. der bei 17,2° gesättigten Lösung lieferten auf dieselbe Weise 0,2050 Grm. Cr_2O_3 = 0,5366 Grm. Salz. Es lösen somit 10,74 Thle. Wasser von 17,2° 1 Theil Salz.

Beim Kochen der Lösung zersetzt sich das Salz. Die Flüssigkeit wird zuerst grau, dann grün und scheidet jetzt alles Chrom als Oxydhydrat ab. Nach 24 stündigem Stehen

reagirt schon die kalt bereitete Lösung alkalisch, ist dunkler und blauviolett geworden und theilweise zersetzt; bei längerem Stehen scheidet sich Chromoxydhydrat aus.

Die 4procentige, frisch und kalt bereitete Lösung zeigt gegen Reagentien Folgendes:

Verdünnte Salpetersäure fällt sofort das Nitrat als hellcarmoisinrothen, glänzenden Niederschlag von dünnen, schon dem blosen Auge erkennbaren Nadeln. Ein Tropfen des Fällungsmittels fällt sogleich reichlich. Umgekehrt scheidet schon ein Gemenge von einem Tropfen der 4procent. Lösung mit 10 Ccm. Wasser auf Zusatz von dem gleichen Vol. verdünnter Salpetersäure nach kurzem Stehen seideglänzenden Niederschlag des Nitrats ab.

3 Vol. halbverdünnte Salzsäure fällt nicht sogleich und selbst nach Schütteln und Stehenlassen spärlich. Die Flüssigkeit wird beim Stehen violett. $^1/_2$ bis 1 Vol. halbverdünnter Salzsäure scheidet dagegen das unveränderte Salz fast vollständig krystallinisch ab. Conc. Salzsäure fällt nicht, fester Salmiak aber fast vollständig.

Conc. Bromwasserstoffsäure fällt fast vollständig das Bromid als ziemlich dunkel-carmoisinrothen, glänzend krystallinischen Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint derselbe als aus langen, flachen, schief abgeschnittenen Nadeln bestehend.

Jodkaliumlösung fällt nicht sofort, beim Schütteln spärlich, aber festes Jodkalium scheidet fast alles Chrom als carmoisinrothes, glänzend krystallinisches Rhodosojodid ab.

Verdünnte Schwefelsäure fällt nicht, beim Zusatz von Weingeist scheidet sich dunkel carmoisinrothes saures Rhodososulfat ab (s. S. 269). Ammoniumsulfat (1:5) fällt nicht, aber bei starkem Umrühren mit dem Glasstabe scheidet sich sehr reichlich krystallinisches neutrales Sulfat ab (s. S. 270).

Natriumdithionat fällt vollständig. Der blass carmoisinrothe Niederschlag ist selbst bei 500-maliger Vergrösserung kaum krystallinisch.

Fluorsiliciumwasserstoffsäure fällt vollständig. Der Niederschlag ist voluminös, hell carmoisinroth, kaum krystallinisch; jedoch setzt er sich ziemlich schnell ab; die obenstehende Flüssigkeit erscheint farblos.

Wasserstoffplatinchlorid fällt vollständig. Der Niederschlag ist chamoisfarbig und zeigt sich unter dem Mikroskope als aus äusserst kleinen Nadeln bestehend.

Quecksilberchlorid fällt vollständig. Der lila-blassrothe Niederschlag zeigt auch bei 500-maliger Vergrösserung nur ganz kleine, undeutliche Nadeln.

Wasserstoffgoldchlorid liefert nach einigen Augenblicken einen prächtig rothbraunen, glänzenden Niederschlag von centimeterlangen, dünnen Nadeln. (s. S. 266).

Kaliumchromat erzeugt prächtig rothbraunen, goldglänzenden Niederschlag, aus mikroskopischen rhombischen Tafeln von 58° bis 60° bestehend, die oft an den spitzen Winkelspitzen zusammengewachsen sind. — Kaliumdichromat gibt einen reichlichen orangegelben, voluminösen Niederschlag, gefälltem Schwefelantimon ähnelnd.

Natriumpyrophosphat liefert hell carmoisinrothen Niederschlag, in kleinem Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Beim Stehen scheidet diese Lösung Nichts ab.

Gewöhnliches phosphorsaures Natron fällt nicht, aber auf Zusatz von wenig Ammoniak erscheint ein reichlicher, glänzend krystallinischer, etwas bräunlich-carmoisinrother Niederschlag. Unter dem Mikroskop zeigt er sich aus rhomboidalen Tafeln von 67°—68° bestehend. Dass die Fällung erst auf Ammoniakzusatz erfolgt, bedeutet sicher, dass das Salz ein normales ist.

Rhodanammonium in conc. Lösung fällt annähernd vollständig. Der Niederschlag ist den soeben beschriebenen zum Verwechseln ähnlich, auch zeigen die rhomboidalen Tafeln annähernd dieselben Winkel.

Ferrocyankalium erzeugt einen überaus voluminösen lila-rothen Niederschlag; gewöhnlich gesteht das Ganze. — Ferridcyankalium fällt vollständig. Der Niederschlag ist chamoisbraun, krystallinisch und zeigt unter dem Mikroskop vielerlei schwer zu beschreibende Aggregate.

Verdünnte Ammoniakflüssigkeit löst das Chlorid in der Kälte etwa wie Wasser, ohne dass sich basisches Salz bildet. Denn die carmin-carmoisinrothe Lösung verhält sich gegen Natriumdithionat genau wie die wässerige und scheidet mit Ammoniumnitrat dasselbe nadelige Nitrat aus, wie die wässerige mit ver-

dünnter Salpetersäure oder mit Ammoniumnitrat. Die obenstehende Flüssigkeit ist bei beiden Fällungen farblos.

Von anderen Rhodosochromsalzen mögen folgende kurz beschrieben werden.

Rhodosochromgoldchlorid,

$(HO)_3 . [Cr_2, 6NH_3] . Cl_3, 2AuCl_3, 2H_2O$.

Wird 1 Grm reines Rhodosochlorid, in 50 Ccm. Wasser gelöst, zu 60 Ccm. Wasserstoffgoldchloridlösung, wovon 1 Ccm = 0,025 Grm. Gold, (d. h. wenig über 3 Mol. Goldchlorid) filtrirt, so scheidet das Doppelsalz sich als prächtig rothbrauner Niederschlag von halbcentimeterlangen Nadeln ab. Derselbe setzt sich schnell ab und wird mit wenig Wasser gewaschen (er ist in kaltem Wasser keineswegs unlöslich) und an der Luft getrocknet. Neben Vitriolöl verlor er in zwei Analysen 1,81 und 1,86% Wasser (Rechn. für 1 Mol. 1,76), enthält aber dann noch 2 Mol. Wasser.

0,3408 Grm. (neben Vitriolöl getr.) gaben bei vorsichtigem Rösten 0,1847 Grm. Cr_2O_3 + Au. Der Rückstand wurde mit schwacher Salpetersalzsäure ausgekocht, und das eingedampfte und verdünnte Filtrat lieferte mit Eisenvitriol 0,1339 Grm. Au.

0,4002 Grm. (desgl.) lieferten auf dieselbe Weise 0,2170 Grm. Au + Cr_2O_3 und 0,1563 Grm. Au.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:	
2Cr	105	10,42	11,43	10,39
2Au	394	39,11	39,00	39,08

Rhodosochromplatinchlorid.

a) $2(HO)_3 . [Cr_2, 6NH_3] . Cl_3, 3PtCl_4, 6H_2O$. — Man löst 1 Grm. reines Rhodosochlorid in 50 Ccm. kaltem Wasser und filtrirt die Lösung zu der von 2,5 Grm. krystallisirtem Natriumplatinchlorid (etwas mehr als 3 Mol. auf 2 Mol. Rhodosochlorid) in 50 Ccm. kaltem Wasser. Das Doppelsalz fällt alsdann vollständig nieder als blassrother bis chamoisfarbener Niederschlag, aus, auch unter dem Mikroskop, äusserst kleinen Nadeln bestehend. Es wird mit kaltem Wasser gewaschen und schliesslich das Wasser durch Weingeist verdrängt. Ausbeute von lufttrocknem Salze fast genau die berechnete.

0,5064 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl langsam 0,0202 Grm. und änderten dann auch bei 100° nicht das Gewicht. Bei vorsichtigem Rösten, schliesslich mit kohlensaurem Ammoniak, wurden erhalten 0,2444 Grm. Cr_2O_3 + Pt. Hierin wurden durch Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1597 Grm. Platin gefunden, somit 0,0847 Grm. Cr_2O_3.

Lufttrocken:		Rechnung:	Gefunden:
4 Cr	210	11,36	11,48
3 Pt	585	31,66	31,53
$4H_2O$	72	3,90	3,99

b) $(HO)_3.[Cr_2, 6NH_3].Cl_3, PtCl_4, 2H_2O$.— Löst man 1 Grm. Rhodosochlorid in einem Gemenge von 100 Ccm. kaltem Wasser und 10 Ccm. halbverdünnter Salzsäure (mehr Salzsäure bringt Niederschlag hervor) und versetzt die klare Flüssigkeit mit 22 Ccm. einer 10 procent. Lösung von $H_2PtCl_6, 6H_2O$ (d. h. wenig mehr als 3 Mol. auf 2 Rhodosochlorid), so wird sogleich Doppelsalz (b) abgeschieden als sehr klein krystallinischer Niederschlag von etwas rötherer Farbe als (a), und wie dieses aus mikroskopischen Nadeln bestehend, die wohl erheblich grösser als die von (a), aber doch klein sind. Das Filtrat ist auch hier rein gelb, so dass die Fällung fast vollständig ist, und viel gelber als dem kleinen Ueberschuss über 3 Mol. Platinchlorid entspricht. Der Niederschlag wird sogleich mit Weingeist von 95% gewaschen, in welchem er ganz unlöslich erscheint. Ausbeute an lufttrocknem Salz 1,80 Grm. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl 2,04%, ändert aber dadurch nicht sein Aussehen. Einem Mol. Wasser von 3 entsprechen 2,38, aber ich sehe es für zweifelhaft an, ob nicht der Verlust von hygroskopischem Wasser herrührt. Dagegen enthält das neben Vitriolöl getrocknete Salz 2 Mol. Wasser, von welchen es $1^1/_2$ Mol. bei 100° verliert (gef. 3,65%; Rechn. 3,66), und wird dabei grau.

0,4414 Grm. (neben Vitriolöl getr.) verloren bei 100° 0,0161 Grm. und lieferten beim Rösten 0,2079 Grm. Cr_2O_3 + Pt, welche nicht beim Glühen mit kohlensaurem Ammoniak das Gewicht änderten und nach Schmelzen mit Soda und Salpeter 0,1161 Grm. Platin ergaben.

Neben Vitriolöl:		Rechnung:	Gefunden:
2 Cr	105	14,24	14,33
1 Pt	195	26,44	26,30
$1^1/_2H_2O$	27	3,66	3,65

Rhodosochrombromid, $(HO)_3.[Cr_2,6NH_3].Br_3.2H_2O$.

Zur Darstellung kann man 5 Grm. rohes Chlorid in 100 Ccm. Wasser lösen und die filtrirte Lösung mit 20 Grm. festem Bromammonium versetzen, wobei sich das Salz fast vollständig abscheidet und mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, die nicht löst, bromammoniumfrei, und schliesslich mit Weingeist säurefrei gewaschen wird. Ausbeute an lufttrocknem Salze 6,45 Grm. (Rechn. 6,66). Dem Chlorid vollständig ähnlich. Verliert in lufttrocknem Zustande 1 Mol. Wasser neben Vitriolöl.

0,4243 Grm. (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl langsam 0,0139 Grm. Wasser und hinterliessen beim Rösten 0,1225 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:
2 Cr	105	19,68	19,81
$1H_2O$	18	3,37	3,28

Rhodosochromjodid, $(HO)_3.[Cr_2, 6NH_3].J_3, 2H_2O$.

Löst man 2 Grm. Chlorid in 40 Ccm. Wasser und filtrirt die Lösung zu der klaren Lösung von 8 Grm. Jodammonium in 20 Cm. Wasser, so scheidet sich das Jodid fast sogleich und fast vollständig ab, als prachtvoll glänzender carmesinrother Niederschlag. Unter dem Mikroskop erscheint es als lange, flache Prismen, durch ein flaches makrodiagonales Doma begrenzt, seltener als kurze, breite Tafeln von derselben Form. Mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, die nicht löst, und schliesslich mit Weingeist zu waschen. Ausbeute an lufttrocknem Salze 3,24 Grm. (Rechn. 3,37). Verliert neben Vitriolöl die Hälfte des Wassers.

0,3962 Grm. (an der Luft getr.) verloren neben Vitriolöl 0,0108 Grm. Wasser und hinterliessen beim Rösten 0,0899 Grm. Cr_2O_3.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:
2 Cr	105	15,56	15,57
$1H_2O$	18	2,67	2,73

Rhodosochromnitrat, $(HO)_3.[Cr_2, 6NH_3].3NO_3, H_2O$.

Man filtrit die verdünnte Lösung des Chlorids in überschüssige verdünnte Salpetersäure, wäscht den blasscarmoisinrothen dünnnadeligen Niederschlag zuerst mit verdünnter Salpetersäure, dann säurefrei mit Weingeist und trocknet ihn an der

Luft. Verfährt man umgekehrt, so fällt das Salz leicht etwas chlorhaltig aus, lässt sich jedoch leicht reinigen beim Auflösen auf dem Filter in kaltem Wasser und Einfiltriren in kalte verdünnte Salpetersäure. Das lufttrockne Salz verliert neben Vitriolöl 1 Mol. Wasser, nimmt es aber wieder neben Wasser leicht auf. Bei 100° tritt theilweise Zersetzung ein. Beim Erhitzen über der Lampe verbrennt es plötzlich unter blendender Feuererscheinung. In kaltem Wasser löst es sich weit schwieriger als das Chlorid. Die wässerige Lösung wird beim Erhitzen grau, dann grünlich und scheidet jetzt plötzlich alles Chrom als Oxydhydrat aus.

0,4982 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0190 Grm. und nahmen neben Wasser genau dieselbe Menge auf. Nach Kochen mit Ammoniak wurden 0,1655 Grm. Cr_2O_3 erhalten.

0,5042 Grm. (andere Darst.; lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0202 Grm., welche neben Wasser wieder aufgenommen wurden, und ergaben 0,1673 Grm. Cr_2O_3.

0,4603 Grm. (desgl.) wurden mit Barytwasser gekocht und die Salpetersäure als Baryumsulfat gewogen.[1]) Erhalten wurden 0,3538 Grm. $BaSO_4$.

	An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:	
$2Cr$	105		22,73	22,80	22,73
$3NO_3$	186		40,26	—	40,71
H_2O	18		3,90	3,85	4,01

Rhodosochromsulfat.

a) Saures. $2(HO)_3.[Cr_2 6NH_3]\cdot\begin{matrix}SO_4\\SO_4H\end{matrix}, 3H_2O$. — Löst man 4 Grm. Rhodosochlorid in 60 Ccm. kaltem Wasser und versetzt die Lösung mit 100 Ccm. verdünnter Schwefelsäure, so entsteht keine Fällung; fügt man aber jetzt 60 Ccm. Weingeist von 95% Tr. in kleinen Antheilen unter Umrühren hinzu, so scheidet sich das saure Salz als glänzend krystallinischer, carmesinrother Niederschlag aus. Die noch ziemlich stark gefärbte Mutterlauge wird scharf abgegossen und das Salz mit einem Gemenge von $^1/_2$ Vol. verdünnte Schwefelsäure, 2 Vol. Wasser und 1 Vol. Weingeist von 95% und schliesslich mit Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. So behalten die Krystalle ihren Glanz, und das Salz wird völlig chlorfrei

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 25, 337.

erhalten. Ausbeute etwa 4 Grm. Unter dem Mikroskop erscheint es in scharf ausgebildeten kurzen Prismen, durch ein flaches makrodiagonales Doma begrenzt. Neben Vitriolöl verliert es alles Wasser. Wasser zersetzt unter Aufnahme von Schwefelsäure und Bildung von in Wasser fast ganz unlöslichem normalem Salz.

0,4104 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl anfangs schnell, schliesslich langsam 0,0229 Grm. Wasser und ergaben nach Kochen mit Ammoniak 0,1286 Grm. Cr_2O_3.

0,5363 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0,0298 Grm. Wasser und lieferten nach Kochen mit reinem Wasser 0,1711 Grm. Cr_2O_3.

0,3664 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,3604 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:		
2 Cr	105	21,97	21,99	21,90	—
$2SO_3$	160	33,47	—	—	33,77
$1^1/_2 H_2O$	27	5,65	5,71	5,55	—

b) Normales $[(HO)_3.(Cr_2, 6NH_3)]_2.3SO_4, 5H_2O$. — 1. Hinterbleibt in matt blasscarmoisinrothen Metamorphosen nach (a) beim Waschen des letzteren mit kaltem Wasser. — 2. Krystallinisch wird es erhalten beim Fällen des Chlorids mit Ammoniumsulfat. Allerdings bringen 25 Ccm. Ammoniumsulfatlösung (1 : 5) in der Lösung von 2 Grm. Rhodosochlorid in 25 Ccm. kaltem Wasser keinen Niederschlag hervor. Rührt man aber mit einem Glasstabe stark an den Wänden des Gefässes, so erscheint bald ein glänzend krystallinischer, dunkel carmoisinrother Niederschlag, mit kaltem Wasser unter Saugen zu waschen und an der Luft zu trocknen. Ausbeute 1,9 Grm. Das Salz ist chlorfrei und in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Unter dem Mikroskop zeigt es scharf ausgebildete, schief abgeschnittene, kurze vier- und zuweilen sechsseitige Prismen. Neben Vitriolöl verliert es $^3/_5$ seines Wassers. Es löst sich leicht in verdünnter Salmiaklösung; aus dieser Lösung fällt verdünnte Salpetersäure alles Chrom als Rhodosonitrat.

0,434 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0261 Grm. Wasser und gaben nach Kochen mit Ammoniak 0,1490 Cr_2O_3.

0,4308 Grm. (nach 2.; lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0255 Grm. Wasser und lieferten wie oben 0,1469 Grm. Cr_2O_3.

0,2792 Grm. (desgl.) gaben nach Kochen mit Natron u. s. w. 0,2197 Grm. $BaSO_4$.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:	
4 Cr	210	23,49	23,57	23,40
$3SO_3$	240	26,85	—	27,02
$3H_2O$	54	6,04	6,01	5,92

Rhodosochromchromat, $[(HO)_3.(Cr_2, 6NH_3)]_2.3CrO_4, 7H_2O$.

Man filtrirt eine Lösung von 2 Grm. Rhodosochlorid in 100 Ccm. Wasser zu der überschüssigen Lösung von Kaliumchromat. Bei umgekehrtem Verfahren fällt das Salz leicht chlorhaltig aus. Der schön rothbraun glänzende Niederschlag (vergl. S. 265) wird mit kaltem Wasser gewaschen und letzteres schliesslich durch Weingeist verdrängt. Das völlig lufttrockene Salz verliert alles Wasser neben Vitriolöl, anfangs schnell, schliesslich sehr langsam. Bei vorsichtigem Erhitzen tritt allerdings eine Feuererscheinung ein, dieselbe ist aber nicht heftig und gibt bei gehöriger Vorsicht zu keinem Verluste Anlass. In Wasser sehr schwer löslich, liefert das Salz jedoch beim Schütteln mit verdünnter Salpetersäure allmählich Rhodosonitrat, während Chromsäure gelöst bleibt.

0,3984 Grm. (lufttr.) verloren neben Vitriolöl 0,0508 Grm. Wasser und hinterliessen 0,2155 Grm. Cr_2O_3.

0,4928 Grm. (desgl.) verloren neben Vitriolöl 0,0635 Grm. Wasser.

An der Luft:		Rechnung:	Gefunden:	
7 Cr	367,5	37,06	37,12	—
$7H_2O$	126	12,71	12,81	12,89

Rhodosochrompersulfid, $[(HO)_3.(Cr_2, 6NH_3)]_2.S_{11}, 4H_2O$.

Mit rothgelbem, stark schwefelhaltigen Schwefelammonium liefert wässeriges Rhodosochlorid sofort einen gelben Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop nur undeutlich krystallinisch zeigt. Fügt man aber zu 100 bis 150 Ccm. gewöhnlichem Schwefelammonium zuerst eine kalte, klare Lösung von 2 Grm. Rhodosochlorid, so erscheint, wenn man jetzt das rothgelbe Schwefelammonium tropfenweise unter Umrühren zusetzt, das Persulfid als ziemlich grosskrystallinischer, rothbrauner bis zinnoberrother Niederschlag, der mit kaltem Wasser und schliesslich ein Mal mit Weingeist gewaschen, und an der Luft getrocknet wird. Beim Liegen an der Luft gibt es, wahrscheinlich unter Einwirkung der Kohlensäure derselben, Spuren von

Schwefelwasserstoff ab. Ebenso wird darüber stehendes Wasser allmählich schwach opalisirend. Aber das mit dem reinen Salz geschüttelte und sofort filtrirte Wasser, enthält keine Spur Schwefelwasserstoff (es wird durch Bleiacetat nicht im mindesten gefärbt). Die Krystalle sind schön und scharf ausgebildete spitze Oktaëder, oftmals nach der langen Axe wie in einander geschoben und dadurch gezahnte Nadeln bildend. Verdünnte Salzsäure zersetzt die Verbindung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung eines Gemisches von Schwefel und Rhodosochlorid, welches nach Waschen mit dreifach verdünnter Salzsäure, dann mit Weingeist und an der Luft getrocknet, an kaltes Wasser reichlich Rhodosochlorid abgibt, leicht dadurch erkennbar, dass die rothe Flüssigkeit durch verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung des Nitrats völlig entfärbt wird.

0,2600 Grm. (lufttr.) lieferten beim vorsichtigen Rösten 0,0844 Grm. Cr_2O_3.

0,1878 Grm. (desgl.) gaben nach Schmelzen mit 8 Grm. wasserfreier Soda und 3 Grm. Salpeter und gehöriger Vorbereitung 0,5200 Grm. $BaSO_4$.

0,3213 Grm. (2. Darst.) lieferten 0,1046 Grm. Cr_2O_3.

0,2977 Grm. (3. Darst.) gaben 0,0937 Grm. Cr_2O_3.

0,2802 Grm. (desgl.) lieferten, wie oben, 0,8081 Grm. $BaSO_4$.

		Rechnung:	Gefunden:		
2 Cr	105	22,44	22,28	22,34	22,68
11 S	352	37,45	38,03	—	37,26

Wahrscheinlich ist das Salz als ein complexes Pentasulfid zu betrachten; etwa: $S_5 . \overset{III}{R} . S . \overset{III}{R} . S_5$, wo $\overset{III}{R} = (HO)_3 . (Cr_2, 6NH_4)$.

Saures Rhodosochromoxalat,

$$[(HO)_3 . (Cr_2, 6NH_3)]_2 \cdot \begin{matrix} C_2O_4 \\ 4C_2O_4H \end{matrix} \cdot 2H_2O.$$

In seiner Abhandlung über ammoniakalische Chromverbindungen [1]) beschreibt Cleve ein „oxalsyrad triamminkromoxyd", dessen Zusammensetzung die eines sauren Rhodosochromoxalats ist, nämlich $(HO)_3 . (Cr_2, 6NH_3) . 3C_2O_4H$. Es tritt als Zersetzungsprodukt des Chlorotetramminchromchlorids

[1]) K. Svenska Vet. Akad. Handlingar, 6, Nr. 4, S. 24.

durch Einwirkung von Salzsäure auf. Obwohl ich es nun nicht als wahrscheinlich betrachtete, dass ein Rhodososalz auf diese Weise entstehen sollte, indem, wie in dem folgenden Aufsatz nachgewiesen werden soll, eben die umgekehrte Reaction ganz glatt verläuft, so habe ich doch nicht unterlassen wollen, ein saures Rhodosochromoxalat darzustellen; dasselbe hat sich aber als ganz verschieden von dem Salze Cleve's herausgestellt.

Zur Darstellung löst man 2 Grm. Rhodosochlorid nebst der äquivalenten Menge Ammoniumoxalat (1,07 Grm.) in 50 Ccm. kaltem Wasser. Am besten löst man das Ammoniumoxalat in etwas weniger Wasser unter Erwärmen, bringt nach dem Erkalten das Rhodosochlorid in die Lösung, löst dasselbe unter Schütteln auf und füllt bis zur Marke auf. Zu der filtrirten Lösung wird ein Gemisch von 50 Ccm. Oxalsäurelösung (1:15) und 50 Ccm. Weingeist von 96° Tr. filtrirt, dann werden unter Abkühlen und Umrühren noch 100 Ccm. desselben Weingeistes in Antheilen zugesetzt. Hierdurch scheidet das Salz sich allmählich ab als kleine, glänzende, ungemein scharf ausgebildete, kurze, schiefe, rhomboëderähnliche Prismen und rhombische Tafeln. Die Mutterlauge ist gefärbt, jedoch nicht stark. Das Salz wird ein paar Mal mit einem Gemenge von gleichen Vol. obengenannter Oxalsäure und Weingeist, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute 1,9 bis 2 Grm. Das Salz ist carmoisinroth, und obwohl nicht eben leicht löslich, doch vollständig in kaltem Wasser löslich. Diese Lösung wird durch verdünnte Salpetersäure unter Abscheidung von Rhodosonitrat vollständig gefällt, so dass die obenstehende Flüssigkeit farblos erscheint. Dagegen ist Cleve's Salz hochroth, etwa wie Roseokobaltsalze gefärbt, und in kaltem Wasser äusserst schwer löslich, so dass damit geschütteltes Wasser kaum gefärbt wird.

Neben Vitriolöl verliert das Salz nur Spuren, bei 100° tritt allmähliche Zersetzung ein.

Das neben Vitriolöl getrocknete Salz ergab bei der Analyse Folgendes:

0,4430 Grm. wurden durch Kochen mit Natron zersetzt, das Filtrat vom Chromhydroxyd schwach mit Essigsäure übersättigt und mit Chlorcalcium gefällt. Erhalten wurden 0,1240 Grm. gebrannter Kalk = 36,00 % C_2O_3.

0,4827 Grm. wurden, wie oben, zersetzt, das Filtrat vom Chromhydroxyd mit Schwefelsäure schwach übersättigt und etwas eingedampft, worauf die Oxalsäure mit Kaliumpermanganat titrirt wurde. Gebraucht wurden 41,9 Ccm. einer Permanganatlösung, wovon 100 Ccm. = 0,41543 Grm. C_2O_3.

0,4565 Grm. (2. Darst.) gebrauchten auf die nämliche Weise 39,8 Ccm. derselben Permanganatlösung.

0,4519 Grm. (desgl.) wurden im Tiegel mit Ammoniak zur Trockne eingedampft, dann bei 110° getrocknet und zuletzt vorsichtig geröstet. Erhalten wurden 0,1399 Grm. Cr_2O_3.

0,4300 Grm. (3. Darst.) wurden mit Ammoniak gekocht bis alles Chromhydroxyd abgeschieden war; dasselbe abfiltrirt und geglüht, ergab 0,1311 Grm. Cr_2O_3.

Beim einfachen Rösten ist es kaum möglich, Verlusten vorzubeugen.

		Rechnung:	Gefunden:		
$4Cr$	210	21,08	21,29	21,23	—
$5C_2O_3$	360	36,15	36,00	36,06	36,22

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt. Juni 1891.

Zur Constitution der Kobalt-, Chrom- und Rhodiumbasen;

von

S. M. Jörgensen.

III.

Die in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Rhodosochromverbindungen bilden, so wie die ebenfalls asymmetrisch gebauten, mit einander isomeren Rhodo- und Erythrochromsalze [1]), $HO.(Cr_2, 10NH_3).X_5$, wo X = 1 Äquiv. elektro-negatives Radikal, schon durch ihre Existenz anscheinend ein gewichtiges Argument für die bis vor kurzem ganz allgemeine Annahme von hexavalenten Doppelatomen in den dem Chromoxyd, Kobaltoxyd u. s. w. entsprechenden Verbindungen. Ich selbst habe die Sache so aufgefasst [2]), und noch weit früher haben Engelhardt [3]) und Schiff [4]) aus der Existenz asymme-

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 321 u. 398. [2]) Das. S. 423.
[3]) Bull. de l'acad. de St. Petersbourg **16**, 104.
[4]) Ann. Chem. **124**, 173.

trischer Aluminium- und Chrom-Chloridhydroxyde den nämlichen Schluss gezogen. Jetzt aber, wo wir allen Grund haben, in den, den Sesquioxyden entsprechenden Verbindungen von Chrom, Eisen, Kobalt u. s. w. trivalente Einzelatome anzunehmen, müssen auch die asymmetrischen Verbindungen von dem gleichen Gesichtspunkte aus interpretirt werden. Die Rhodosochromverbindungen zeigen nun in der That ein Verhalten, aus welchem mit aller Sicherheit hervorgeht, dass in ihnen nicht ein hexavalentes Chromdoppelatom, sondern zwei trivalente Einzelatome vorhanden sind. Sie lassen sich nämlich durch eine wenig eingreifende Reaction auf eine Weise zersetzen, die bestimmt anzeigt, dass die zwei Chromatome nicht als Ganzes wirken, sondern im Gegentheil auf verschiedene Weise gebunden sind.

Das Rhodosochromchlorid löst sich nicht in kalter dreifach- oder halbverdünnter Salzsäure. Bei längerem Stehen färbt sich jedoch die Flüssigkeit, doch nicht intensiv, bräunlich violett. Beim Kochen mit halbverdünnter Salzsäure wird das Chlorid dagegen reichlich mit bläulichvioletter Farbe gelöst, und diese Lösung setzt beim Erkalten und Stehen Chlorotetramminchromchlorid,[1]) zuweilen in glänzenden Krystallen, ab, während die obenstehende Flüssigkeit in reflectirtem Lichte bläulichgrün, in durchfallendem röthlichviolett erscheint und viel Chromchlorid und Salmiak enthält. In concentrirter Salzsäure löst sich das Rhodosochlorid ziemlich leicht mit bräunlichvioletter Farbe; beim Kochen und Stehenlassen oder beim Eindampfen zur Trockne im Wasserbade wird auch hier Chlorotetramminchlorid, Chromchlorid und Salmiak gebildet. In einem Versuche, wo 3,00 Grm. Rhodosochlorid mit 25 Ccm. halbverdünnter Salzsäure eben bis zum Kochen erhitzt und dann mit 25 Ccm. conc. Salzsäure zersetzt wurden, hatte sich bei 48-stündigem Stehen an einem kühlen Ort Chlorotetramminchlorid in reichlicher Menge abgeschieden. Nach Abgiessen der bläulichgrünen Mutterlauge, Decantiren mit halbverdünnter Salzsäure und schliesslichem Waschen mit Weingeist von 95° Tr. wurden 1,72 Grm. Chlorotetramminchlorid erhalten. Der Process muss hiernach nach der Gleichung:

[1]) Dies. Journ. [2] 42, 206.

$$(HO)_3 . (Cr_2, 6NH_3) . Cl_3, 2H_2O + 5HCl = Cl . (Cr, 4NH_3, OH_2) . Cl_2 + CrCl_3 + 2NH_4Cl + 4H_2O$$

vor sich gehen, denn hiernach sollten 1,84 Grm. Chlorotetramminchlorid erhalten werden.

Dass das abgeschiedene rothe Salz Chlorotetramminchromchlorid war, wurde theils durch Analyse dargethan (es änderte nicht sein Gewicht bei 100° und enthielt 31,16% Cr und 43,64 Cl; Rechn. 31,26 und 43,67), theils dadurch, dass es sich recht leicht im Wasser löste, und dass eine fünfprocentige, tief carminrothe Lösung beim Schütteln mit Ammoniumsulfatlösung (1 : 5) fast sogleich das Chlorosulfat, $Cl . (Cr, 4NH_3, OH_2) . SO_4$, in Gestalt glänzender rhomboidaler Tafeln von etwa 100° und 80° abschied. Ferner wurde die Lösung sofort und vollständig durch Bromwasserstoffsäure gefällt unter Abscheidung von violettem Chlorotetramminchrombromid, $Cl . (Cr, 4NH_3, OH_2) . Br_2$. Letzteres, zunächst mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure, dann mit Weingeist säurefrei gewaschene Salz verlor in lufttrocknem Zustande Nichts bei 100° und enthielt 15,61% Cr, 10,43% Cl und 48,20% Br (Rechn. 15,72, 10,63 und 47,92). Dagegen wurde die fünfproc. Lösung des Chlorids nicht durch festes Jodkalium gefällt, selbst wenn die Flüssigkeit damit gesättigt wurde, und auch nicht durch Fluorsiliciumwasserstoffsäure, conc. Salpetersäure, Natriumdithionat, Kaliumquecksilberjodid, und erst nach längerem Stehen durch Wasserstoffplatinchlorid und Quecksilberchlorid. Hiernach muss es als bewiesen betrachtet werden, dass das Zersetzungsprodukt, welches Rhodosochromchlorid mit Salzsäure liefert, Chlorotetramminchlorid ist. Dass die Zersetzung nach obiger einfachen Gleichung vor sich geht, wird schon aus dem angeführten Versuche wahrscheinlich, wo 93,5% der berechneten Menge Chlorotetramminchlorid erhalten wurden. Noch sicherer zeigt es sich dadurch, dass das Rhodosobromid ganz analog zersetzt wird und dadurch Bromotetramminchrombromid liefert, welches, seiner grösseren Schwerlöslichkeit wegen, fast genau in der berechneten Menge gewonnen werden kann. 4,00 Grm. lufttrocknes Rhodosobromid wurden mit 25 Ccm. conc. Bromwasserstoffsäure eben bis zum Sieden erhitzt, wo sich fast sogleich Bromotetramminbromid abschied; das Ganze wurde 48 Stunden stehen gelassen. Dann wird die obenstehende Flüssigkeit ab-

gegossen, mit 25 Ccm. kaltem Wasser verdünnt und filtrirt, das rückständige Salz mit halbverdünnter Bromwasserstoffsäure auf dasselbe Filter gebracht und zuerst mit letztgenannter Flüssigkeit, dann mit Weingeist säurefrei gewaschen. Die Ausbeute war 2,80 Grm. Bromotetramminbromid (Rechn. 2,835). Hier waren somit 98,8% der berechneten Menge erhalten. Das lufttrockene Salz verlor nur schwache Spuren bei 100° und enthielt 13,50% Cr, 63,52% Br (Rechn. 13,87 und 63,41). Wird die gesättigte Lösung des Salzes in conc. Salzsäure unter Abkühlung einfiltrirt, so scheiden sich nach kurzer Zeit glänzende, rothe Krystalle ab, genau von der Gestalt des Chlorochlorids, die aber, mit Salzsäure und darnach mit Weingeist säurefrei gewaschen und an der Luft getrocknet, das reine Bromotetramminchromchlorid darstellen. (Gef. 18,23% Cr, 27,09% Br 24,78% Cl; Rechn. 18,13; 27,63; 24,53). Beide Salze sind früher von Cleve [1]) dargestellt worden, aber von ganz anderem Ausgangspunkt.

Aus diesen Reactionen erhellt folglich nicht nur, dass die zwei Chromatome der Rhodososalze verschieden gebunden sind, sondern auch, dass in dem Chlorid dieser Reihe ein Rest vom Chlorotetramminchromchlorid vorhanden sein muss, der sich einfach dadurch, dass Chlor sich mit Chrom in der Purpureostellung verbindet (denn das Rhodosochlorid selbst enthält nicht auf diese Weise gebundenes Chlor), in Gestalt von Chlorotetramminchlorid abscheidet. Nun hat letzteres nach meinen früheren Auseinandersetzungen und Versuchen [2]) die Constitution

$$Cl \cdot Cr \begin{cases} OH_2 \cdot Cl \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot Cl, \end{cases}$$

und der monovalente Rest: $- Cr \begin{cases} OH_2 \cdot Cl \\ NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3Cl \end{cases}$ kann in dem Rhodosochlorid leicht so gebunden gedacht werden, dass er sich beim Kochen des Salzes mit Salzsäure als Chlorotetramminchlorid abscheidet. Dazu bedarf es nur, dass die zwei Chromatome des Rhodosochlorids durch Sauerstoff verbunden sind. Mit anderen Worten: ganz so wie wir früher Thonerde als $(Al_2)^{VI} \cdot O_3$, jetzt aber mit trivalentem Aluminium

[1]) K. Svenska Vet. Akad. Handlingar 6, Nr. 4, S. 11 u. 12; 1865.
[2]) Dies. Journ. [2] 42, 219.

als $O:\overset{III}{Al}.O.\overset{III}{Al}:O$ auffassen, muss das Rhodosochlorid mit trivalentem Chrom als:

$$Cl.NH_3.\overset{HO}{NH_3}\Big| Cr.O.Cr \Big|\begin{matrix}OH_2.Cl\\NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{matrix}$$

aufgefasst werden. Das dem anderen Chromatom entsprechende Chlorid:

$$Cl.NH_3,\overset{HO}{NH_3}\Big| Cr.Cl$$

habe ich allerdings nicht isoliren können: über seine Constitution kann jedoch kaum ein Zweifel obwalten, denn da das Rhodosochlorid nur 3 Chloratome enthält, muss der Rest dieses Chlorids ein Hydroxyl sowie ein an Ammoniak gebundenes Chloratom enthalten, und da das Salz neutral reagirt, kann das Hydroxyl nicht am Ammoniak gebunden sein. Andere Möglichkeiten, als die angeführten, sind daher, soweit ich sehe, nicht vorhanden.

Wenn aber die asymmetrischen Rhodososalze sich so einfach und dem Versuche entsprechend auf Grundlage des trivalenten Chromatoms interpretiren lassen, scheint dasselbe auch mit den bisher unklaren Rhodo- und Erythrochromsalzen der Fall sein zu müssen. Die Chloride dieser Reihen sind beide (mit hexavalentem Dichrom):

$$HO.(Cr_2,\ 10NH_3).Cl_5.$$

Sie werden beide durch Salzsäure in einer ähnlichen Weise wie das Rhodosochlorid zersetzt, indem sie beide beim Kochen mit dieser Säure glatt in Chloropurpureochromchlorid übergehen, dessen Constitution nach meinen früheren Versuchen[1]) sicherlich durch das Symbol:

$$Cl.Cr\Big|\begin{matrix}NH_3.Cl\\NH_3:NH_3.NH_3.NH_3.Cl\end{matrix}$$

ausgedrückt werden muss und somit der des Chlorotetramminchlorids ganz analog ist.

Wie sind nun aber in den Rhodo- und Erythrosalzen die beiden Chromatome verbunden? Direct mit einander kann es nicht sein, denn der Combination $-\overset{III}{Cr}.\overset{III}{Cr}-$ würden Chromoxydulverbindungen entsprechen. Durch ein Sauerstoffatom, wie in den Rhodososalzen, kann es auch nicht sein, denn

[1]) Daselbst.

in diesem Falle wäre es nicht zu verstehen, wie das Rhodo- und Erythrochlorid 5 At. Chlor als Chlormetall enthalten könnten. Es bleibt dann nur noch die eine Möglichkeit, dass das verbindende divalente Radikal die Imidgruppe ist. Und in der That, hierdurch werden sofort die ganz eigenthümlichen Eigenschaften dieser Verbindungen verständlich. Stellen wir die Constitutionen derselben durch das Symbol

$$\begin{array}{r} Cl.OH_2 \\ Cl.NH_3.NH_3.NH_3.NH_3 \end{array}\Big\} \begin{array}{c} Cr.NH.Cr \\ \diagup\quad\diagdown \\ H \quad Cl \end{array} \Big\{ \begin{array}{l} NH_3.Cl \\ NH_3.NH_3.NH_3.NH_3.Cl \end{array}$$

dar, d. h. als eine Combination eines Chloropurpureo- und eines Chlorotetramminrestes, wo das verbindende Glied das Imidradical ist, so versteht man, dass durch Kochen mit Salzsäure sich die eine Hälfte des Chroms unmittelbar als Chloropurpureochlorid abscheidet, während die andere, indem die gebildete Ammoniakgruppe auf den Chlorotetramminrest in statu nascendi einwirkt, ebenfalls in Chloropurpureochlorid übergeführt wird. Wie leicht in der Kobaltreihe auch sonst dieser Uebergang geschieht, habe ich in einer meiner letzten Arbeiten[1]) gezeigt. Bei dieser Constitution ist es ersichtlich, dass das eine Chloratom, weil mit dem Imidradical verbunden, einen ganz anderen Charakter als die übrigen, welche als Metallammoniumchlorids vorhanden sind, haben muss, und dass es schon durch Einwirkung von Ammoniak, unter Bildung basischer Salze, mit Hydroxyl substituirt werden kann. So findet folglich das am meisten hervortretende Verhalten dieser Verbindungen eine ganz natürliche Erklärung. Auch der Umstand, dass zwei isomere Reihen dieser Salze existiren, wird dadurch verständlich, dass der monovalente Rest $\begin{array}{r} Cl.OH_2 \\ Cl.a.a.a.a \end{array}\Big\} Cr-$ in der That in doppelter Weise aufgefasst werden kann, einmal nämlich als ein Rest des Chlorotetramminchlorids, $\begin{array}{r} Cl.OH_2 \\ Cl.a.a.a.a \end{array}\Big\} Cr.[Cl]$, dann aber auch als ein Rest des Pentamminroseochlorids $\begin{array}{r} Cl.OH_2 \\ Cl.a.a.a.a \end{array}\Big\} Cr.[NH_3.Cl]$. In dem ersteren Salze ist die Purpureovalenz mit Chlor, in dem letzteren mit $Cl.OH_2$ verbunden. Diese zwei isomeren Reste

[1]) Daselbst.

sind dadurch verschieden, dass das letztere beim Erhitzen OH_2 als Wasser verliert und dadurch in eine Chloropurpureoverbindung übergeht, während der erstere sein OH_2 auch bei hohen Temperaturen behält, und wenn er dasselbe verliert, was jedoch bisher nur in der Kobaltreihe beobachtet wurde, in eine Praseoverbindung übergeht. Beim Kochen mit Salzsäure wird nun die den Pentamminroseorest enthaltende Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\,.\,\mathrm{OH_2}\\ \mathrm{Cl}\,.\,a\,.\,a\,.\,a\,.\,a\end{matrix}\right\}\mathrm{Cr}\,.\,\mathrm{NH}\,.\,\mathrm{Cr}\left\{\begin{matrix}a\,.\,\mathrm{Cl}\\ a\,.\,a\,.\,a\,.\,a\,.\,\mathrm{Cl}\end{matrix}\right.$$
$$\mathrm{H}\quad\mathrm{Cl}$$

zunächst einfach in Chloropurpureochlorid und Pentamminroseochlorid zersetzt, und das letztere Salz geht, wie gewöhnlich unter diesen Bedingungen, sofort in Chloropurpureochlorid über. Da die Erythrohaloidsalze beim Erhitzen in trocknem Zustande ohne namhaften Gewichtsverlust glatt in Rhodosalze übergehen, wird es wahrscheinlich der Pentamminroseorest sein, welcher sich in den Chlorotetramminrest verändert, denn wäre das Umgekehrte der Fall, enthielt das Endprodukt des Erhitzens den Pentamminroseorest, so würde der letztere wohl wie gewöhnlich beim Erhitzen OH_2 verlieren und eine Verbindung:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\,.\,a\,.\,a\,.\,a\,.\,a\end{matrix}\right\}\mathrm{Cr}\,.\,\mathrm{NH}\,.\,\mathrm{Cr}\left\{\begin{matrix}a\,.\,\mathrm{Cl}\\ a\,.\,a\,.\,a\,.\,a\,.\,\mathrm{Cl}\end{matrix}\right.\quad\text{bilden.}$$
$$\mathrm{H}\quad\mathrm{Cl}$$

Solches findet aber nicht statt. Weder das Rhodo-, noch das Erythrochlorid enthält Chlor auf diese Weise gebunden, wie die Chloropurpureosalze. Hiernach müssen es die Rhodosalze sein, welche den Chlorotetramminrest, die Erythrosalze, welche den Pentamminroseorest enthalten.

Kopenhagen, Laboratorium der polytechnischen Lehranstalt. Juni 1891.

Ein neuer Laboratoriums-Brenner.

von

Nic. Teclu.

Anschliessend an jene Beobachtungen, welche in den Mittheilungen über die Kennzeichnung der Flamme veröffentlicht[1]) wurden, sind auch die gebräuchlichsten Brenner[2]) einer Prüfung unterzogen worden. Hierbei ergab sich zunächst, dass die Flammen der verschiedenen Brenner sich im Allgemeinen durch die auftretende Differenz des Abstandes ihrer Flammencomponenten von einander unterscheiden, oder, da bei diesen Verbrennungen mit der steigenden Entfernung der Flammencomponenten auch die Heizwirkung wächst, durch den Höhegrad ihrer Heizwirkungen. Demnach können die Brenner in zwei Gruppen eingereiht werden, in solche, deren Flammen eine niedrigere, oder eine höhere Heizkraft besitzen. Zu den ersteren gehören: der ursprüngliche Bunsen'sche Brenner, ferner jener von Dessaga[3]), Morton[4]), Meissner[5]), Finkener, Griffin, Böhm, Gröger[6]), Stutzer[7]) u. s. w. Die letzteren sind namentlich durch die Brenner von Terquem[8]), Muencke[9]), Maste[10]) und Fletscher vertreten.

Das Bestreben, die Vorzüge beider Brennerarten zu vereinigen, führte bei näherem Eingehen in die Natur des Brenners zu bestimmten Bedingungen bezüglich der erreichbaren Leistungsfähigkeit und der rationellen Construction desselben.

Soll nämlich die Flamme eines Brenners bei möglichst geringem Gasverbrauche die grösste Empfindlichkeit und Sicherheit in der Regulirung gestatten, und die weitgehendsten Unter-

---

[1]) Dies. Journ. [2] 44, 246. 1891.

[2]) Unter diesen sind die einfachen Brenner zu verstehen; die mehrfachen verhalten sich analog.

[3]) Dies. Journ. 70, 310.

[4]) Dingl. pol. J. 219, 408.

[5]) Chem. Centr. 1890, II S. 730.

[6]) Das. 1889, II. S. 305.

[7]) Das. 1890, I. S. 1042.

[8]) Das. 1881.

[9]) Dingl. pol. J. 241, 380.

[10]) Technik der Experimental-Chemie 1891, S. 85.

schiede in ihrer Heizwirkung aufweisen, dann ist die Construction des Brenners abhängig, nicht nur vom Gasdrucke, der Luft- und Gaszuströmungsöffnung, sondern auch von der Gasausströmungsöffnung und der Grösse und Formbeschaffenheit der Brennerröhre. Letztere hat nicht nur den Zweck, dem Leuchtgase die Zuführung der erforderlichen Menge von Luft zu vermitteln, sondern auch eine gleichartige Mengung dieser Gase zu ermöglichen; denn in einem gegentheiligen Falle steigert sich an jenen Stellen, wo mehr Sauerstoff vorhanden ist, rasch die Verbrennungsgeschwindigkeit des Gemenges bis zum Einschlagen der Flamme. Die Brennerröhre darf nicht zu eng sein, sonst kann für die Entleuchtung der Flamme nicht die genügende Menge von Luft angesaugt werden. Ist das Brennerrohr zu weit, dann vermindert sich die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gasgemenges und die Verbrennungsgeschwindigkeit desselben könnte leicht überwiegen; ein verhältnissmässig zu weites Rohr hat auch den Nachtheil, durch die geringere Ausströmungsgeschwindigkeit eine energischere Verbrennung zu verhindern. In einem zu kurzen Brennerrohre hat das Leuchtgas zu wenig Gelegenheit, sich mit der Luft zu vermengen, weshalb in diesem Falle das Einschlagen der Flamme sofort erfolgt. Bei einem zu langen Brennerrohre ist die Einstellbarkeit der Flamme eine äusserst sichere; allein der Brenner erhält dann eine unhandliche Gestalt. Die Form des Querschnittes der Gasausströmungsöffnung wäre in diesem Falle für die Einstellbarkeit der Flamme ohne Belang, dagegen ist bei einem möglichst kurzen Rohre, wie es für die praktische Handhabung eines Brenners wünschenswerth erscheint, die Form des Querschnittes der Gasausströmungsöffnung entscheidend für die diesbezügliche Qualität der Flamme. Das Leuchtgas soll nämlich durch diese Oeffnung möglichst ungehemmt hindurchströmen, damit seine Ausströmungsgeschwindigkeit nicht verringert wird, und seine Saugwirkung der Luft gegenüber die höchste Steigerung erlangt; die Querschnittsfläche darf deshalb auch nicht unterbrochen sein. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Leuchtgas beim Eintritte in das Brennerrohr der dort entgegentretenden Luft die möglichst grösste Oberfläche bietet, weil nur hierdurch eine gleichartige und weitgehende Mischung

zwischen dem Leuchtgase und der Luft in kürzester Zeit erfolgen kann[1]).

Hinsichtlich der Gaseinströmungsöffnung erscheint es vortheilhaft, dieselbe nicht zu klein, aber auch nicht zu gross zu wählen, damit der Verschluss derselben die erforderliche Empfindlichkeit für die Gasregulirung besitze; das vollständige Absperren des Gaszuflusses soll ebenfalls ermöglicht sein.

Die Vorrichtung für die Luftzuführung soll empfindlich regulirbar sein, und möglichst ungehemmt reichlichen Zutritt von Luft gestatten.

Ein erhöhter Gasdruck vermehrt die Ausströmungsgeschwindigkeit des Gases, wodurch auch unverhältnissmässig mehr Luft angesaugt wird. Die Flamme erscheint grösser, ihre Flammencomponenten trennen sich mehr von einander, und die Heizwirkung steigert sich. Das Gegentheil erfolgt bei einem verminderten Gasdrucke; in beiden Fällen lässt sich durch das Einstellen der Luftregulirungsplatte und der Gasverschlussvorrichtung innerhalb gegebener Grenzen ausgleichend einwirken.

Beurtheilt man die verschiedenen Brenner von den eben angeführten Gesichtspunkten aus, so ergibt sich, dass nur im ursprünglichen Bunsen'schen Brenner und den im Wesen getreuen Nachbildungen desselben die erwähnten Bedingungen

---

[1]) Die Beschaffenheit des Mischungsverhältnisses zwischen Gas und Luft lässt sich in der Weise prüfen, dass man an dem Gasleitungsschlauche einen Schrauben-Quetschhahn anbringt, und durch Zudrehen der Schraube die Flamme allmählich verkleinert. Ist das Verhältniss günstig, dann kann die Flamme, ohne einzuschlagen, bis zum Aeussersten verkleinert werden; beim Schliessen der Gasleitung verbrennt dann allmählich das im Brennerrohre noch vorhandene Gasgemenge, indem sich die Flamme bis zur Gasausflussöffnung senkt. Ein ungünstiges Mischungsverhältniss führt in dem Augenblicke, wo durch die Schraubendrehung der Gaseinfluss-Querschnitt kleiner ist als der Gasausfluss-Querschnitt, falls zu wenig Luft vorhanden ist, zu einer theilweise gelbleuchtenden Flamme, bei vorhandenem Ueberschusse an Luft zum Einschlagen derselben. Für die sichere Regulirbarkeit der Flamme besteht noch die Bedingung, dass die Flammencomponenten nicht zu weit von einander abstehen, weil bei der Verkleinerung der Flamme stets unverhältnissmässig mehr Luft angesaugt wird, und ein Einschlagen derselben dann nicht zu vermeiden ist; durch Regulirung der Luftzuströmung kann das Einschlagen verhütet werden.

bezüglich der Formbeschaffenheit der Brennerröhre sowohl, als des Querschnittes der Gasausströmmungsöffnung, und des möglichst geringen Gasverbrauches gleichzeitig volle Berücksichtigung finden, alle Abarten dieses Brenners dagegen, zum Nachtheile ihrer Qualität, kleinere oder grössere Verstösse gegen diese Normen aufweisen, und jene Brenner, deren Flammen durch reichlichere Zuführung von Luft eine höhere Heizwirkung erlangen, als die Flamme des Bunsen'schen Brenners, die vorzüglichen Eigenschaften des letzteren nicht mehr in jenem hohen Masse besitzen. So findet man eine oder mehrere ungünstig gewählte Kreis-Querschnittsflächen der Gasausströmungsöffnungen bei dem Brenner von Hofmann[1] (viele im Kreise angeordnete), bei jenem von Morton (1), Meissner (1), Griffin (4), Böhm (1), Gröger (4), Stutzer (4), Terquem (1), Maste (1), Fletscher[2] (2). Um das hierdurch entstehende ungleichartige Gasgemenge gleichartiger zu gestalten, sind zum Nachtheile der Heizwirkungen der Flammen bei den Brennern von Griffin, Maste und Fletscher[3] verhältnissmässig lange Mischröhren gewählt. Zu demselben Zwecke wird die Stromgeschwindigkeit des Gasgemenges gehemmt: Im Brenner von Morton durch Verengung des Brennerrohres gegen seine Mündung; durch einen achtstrahligen Stern im Brenner von Meissner; durch ein Sieb bei den Brennern von Hofmann, Böhm, Stutzer, Muencke und Fletscher; beim Brenner von Gröger erfolgt dies durch die an der Brennermündung angebrachte Flammenregulirung.

Ohne irgend einer Vorrichtung für die Regulirung der Luftzuströmung erscheinen die Brenner von Griffin, Gröger, Maste und Fletscher. Im Brenner von Finkener wird die Luft mit dem Gase gleichzeitig regulirt; die empfindlichste Regulirung der zuströmmenden Luft findet sich beim Brenner von Meissner, und für das ungehemmteste Zuströmen der Luft ist im Brenner von Terquem vorgesehen.

Eine besonders empfindliche Regulirung findet sich beim

---

[1]) A. W. Hofmann construirte den ersten auf Luftsaugung beruhenden Brenner. Neues Handwörterbuch der Chemie 4. Bd. S. 11 Fig. 6.

[2]) Der Sicherheits-Gasbrenner.

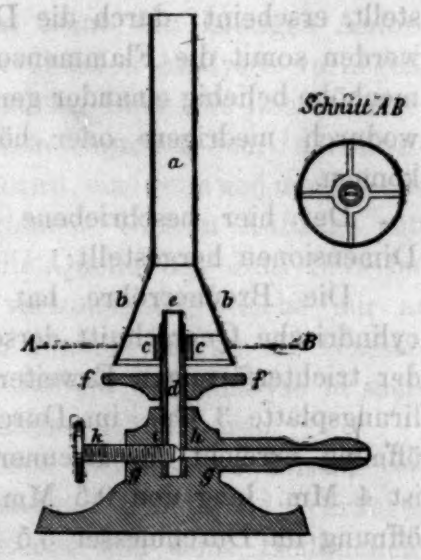
[3]) Der Argandbrenner.

Brenner von Böhm, hier fällt die Gasausströmungsöffnung mit der Gaseinströmungsöffnung zusammen.

Bezüglich des geringen Gasverbrauches ist besonders der Brenner von Meissner hervorzuheben.

Eine bedeutendere Heizwirkung hat die Flamme des Dessaga-Brenners, eine noch gesteigertere jene der Brenner von Maste, Fletscher und Muencke, insbesondere aber jener von Terquem.

Von diesen Beobachtungen geleitet, construirte ich einen Brenner, welcher durch die folgende Zeichnung ersichtlich gemacht wird.[1])



In dieser ist *a* die Brennerröhre, welche am unteren Ende *b* eine trichterförmige Erweiterung besitzt. In der Mitte derselben befindet sich eine Schraubenmutter *c*, die an der inneren Trichterwandung befestigt, und auf die vertikal gestellte hohle Schraubenspindel *d* aufgeschraubt ist; aus dem oberen Ende dieser Röhre strömt bei *e* das Gas in die Brennerröhre. Unter dem Trichterrande, auf der Schraubenspindel aufgeschraubt, befindet sich ferner eine auf- und abdrehbare kreisrunde Platte *f*; die Schraubenspindel selbst, welche im Fusse des Brenners *g* befestigt ist, hat am unteren Ende zwei seitliche Oeffnungen: Durch die eine strömmt bei *h* das von der Gasleitung kommende Gas, durch die andere *i*, der ersteren gerade gegenüberliegende Oeffnung, geht eine verstellbare, horizontal liegende Schraubenspindel *k*, durch deren Spitze der Gaszufluss regulirt werden kann.

Tritt nun durch die Oeffnung bei *h* das Gas in die Röhre *d*, aus dieser durch das Ende derselben bei *e* in die Brennerröhre

---

[1]) Dieser Brenner ist aus Messing in verschiedenen Grössen angefertigt, und wird in Wien von W. J. Rohrbeck's Nachfolger, in Leipzig von Franz Hugershoff (gesetzlich geschützt) geliefert.

so wird, falls das trichterförmige Ende des Brennerrohres durch die Platte *f* verschlossen ist, das aus der Brennerröhre entsteigende Gas angezündet, eine gelbleuchtende Flamme geben. Erhält diese Luftregulirungsplatte durch Hinabschrauben eine tiefere Stellung, dann strömmt von allen Seiten Luft in das trichterförmige Ende des Brennerrohres, wodurch aus der gelbleuchtenden Flamme, eine theilweise blau leuchtende, dann nur eine blau leuchtende entsteht, und durch die tiefste Stellung der Platte endlich werden die Flammencomponenten soweit von einander getrennt, dass die innere Flamme als eine lebhaft grüngefärbte, knapp über der Mündung des Brennerrohres gestellt, erscheint; durch die Drehung der Luftregulirungsplatte werden somit die Flammencomponenten innerhalb der Flammenhöhe beliebig einander genähert, oder von einander entfernt, wodurch niedrigere oder höhere Heizeffecte erzielt werden können.

Der hier beschriebene Brenner wurde nach folgenden Dimensionen hergestellt:

Die Brennerröhre hat eine Länge von 10 Cm.; der cylindrische Querschnitt derselben beträgt 10 Mm.; der Rand der trichterförmigen Erweiterung 2,5 Cm., und die Luftregulirungsplatte 3 Cm. im Durchmesser. Die Gasausströmungsöffnung erreicht im Brennerrohre die Höhe von 2 Cm. und ist 4 Mm. lang und 0,5 Mm. breit, während die Gaseinflussöffnung im Durchmesser 3,5 Mm. beträgt.

Dieser Brenner functionirt, je nach der Einstellung der Luftregulirungsplatte mit einer Flamme, die jener des ursprünglichen Bunsen'schen Brenners gleicht, oder dieselbe nimmt den Character einer Gebläse-Flamme an[1]).

Wien, Chemisches Laboratorium der Wiener Handels-Akademie, im December 1891.

---

[1]) Setzt man auf die Brennerrohrmündung einen Schlitzaufsatz, dessen Mündung ein Spalt von 2 Mm. Breite und 5,5 Cm. Länge ist, so erhält man eine Flamme, in welcher bei tiefster Stellung der Luftregulirungsplatte ein an einem dünnen Eisendrahte horizontal aufgehängter Kupferdraht von 6 Cm. Länge und 5 Mm. Querschnitt nach einer Minute zu schmelzen beginnt.

Analyse des Julianenbrunnens und des Georgenbrunnens im fürstlichen Bade Eilsen;

von

R. Fresenius.

Das eine Stunde von Bückeburg, in einem vom Wesergebirge begrenzten, von der Aue durchströmten, zum Theil bewaldeten Thale, inmitten eines grossen Parkes gelegene fürstliche Bad Eilsen verdankt seinen Ruf den starken daselbst zu Tage tretenden Schwefelquellen und seinen Schlammbädern.

Da von den Schwefelquellen keine den heutigen Anforderungen der Wissenschaft entsprechenden Analysen vorliegen, ersuchte mich die fürstlich Schaumburg-Lippische Rentkammer, von den zwei stärksten der Eilser Schwefelquellen, dem Julianenbrunnen und dem Georgenbrunnen, eine neue und umfassende chemische Untersuchung vorzunehmen. Diesem Auftrage entsprach ich, indem ich zunächst die Quellen im Juni 1890 besuchte, um alle Bestimmungen vorzunehmen, welche nur an Ort und Stelle ausgeführt werden können, und um die Wassermengen abzufüllen, welche zum Behufe der Analyse in mein Laboratorium nach Wiesbaden abzuschicken waren.

In Betreff der topographischen Verhältnisse Eilsens verweise ich auf das dieselben umfassend schildernde Werkchen von Hermann Lindinger: „Eilsen und seine Heilquellen“ (Bückeburg 1890, M. H. Wolper's Buchhandlung), dem ich auch die Angaben über Fassung und Wasserergiebigkeit der Quellen entnehme.

A. Der Julianenbrunnen.

Der Julianenbrunnen liegt in der nördlichen Brunnen-Allee, nahe am Ende der Trinkhalle. Seine Fassung besteht aus einem Schachte von 7 Fuss Durchmesser und 16 Fuss Tiefe. Er liefert in einer Stunde 40,6 Cubikfuss Wasser. Dasselbe fliesst nicht frei ab, sondern wird dem Schachte mittelst einer Pumpe entnommen.

Das frisch ausgepumpte Wasser erscheint ganz klar und farblos. Bei Lufteinwirkung trübt es sich in Folge der Ausscheidung fein zertheilten Schwefels weisslich. Bei langem

Stehen in nicht ganz gefüllter Flasche klärt es sich wieder, während sich auf dem Boden der Flasche ein grauweisslicher Bodensatz von Schwefel ablagert. Das Wasser riecht und schmeckt stark nach Schwefelwasserstoff. Beim Schütteln in halbgefüllter Flasche lässt sich ein Druck nach aussen nicht bemerken, wohl aber, wenn man dem Wasser etwas Salzsäure zugesetzt hat. Die Temperatur des Wassers betrug am 20. Juni 1890 bei 17° = 13,6° R. Lufttemperatur, 11,45° = 9,16° R. — Das specifische Gewicht des Wassers, mit Hülfe an der Quelle gefüllter grosser Pyknometer bestimmt, ergab sich bei 17,5° zu 1,003087.

Zu Reagentien verhält sich das der Quelle frisch entnommene Wasser also:

Blaues Lackmuspapier, in das Wasser eingetaucht, verändert seine Farbe nicht, geröthetes Lackmuspapier wird im Wasser zwar sehr schwach, aber doch deutlich erkennbar gebläut; lässt man das eingetaucht gewesene an der Luft trocknen, so wird es blau.

Curcumapapier bleibt im Wasser unverändert, wird aber schwach gebräunt, wenn man das eingetaucht gewesene an der Luft trocknet.

Ammoniak bewirkt einen ziemlich starken, weissen Niederschlag. Derselbe löst sich leicht in Salzsäure und entsteht nicht wieder, wenn man Ammoniak im Ueberschuss zufügt.

Salzsäure veranlasst keine erkennbare Gasentwicklung. In dem damit angesäuerten Wasser entsteht durch Chlorbaryum ein sehr reichlicher, weisser Niederschlag.

Oxalsaures Ammon erzeugt ebenfalls einen sehr starken, weissen Niederschlag.

Salpetersaures Silberoxyd liefert einen starken, schwarzen Niederschlag.

Mit Salzsäure angesäuerte Kupferchloridlösung bewirkt sofort einen tiefschwarzen Niederschlag.

Was die Verbindung betrifft, in welcher der nicht an Sauerstoff gebundene Schwefel in dem Wasser vorhanden ist, so bemerke ich dazu Folgendes:

Aus den später mitzutheilenden Resultaten der Analyse ergiebt sich, dass die Schwefelverbindung in 60 Ccm. des Wassers des Julianenbrunnens zur Zersetzung 22,5 Ccm. der dort näher

bezeichneten Jodlösung erforderte, die in 100 Ccm. enthaltene hätte somit 37,5 Ccm. erfordert.

Als Wasser des Julianenbrunnens in einem ganz gefüllten, mit Gasentbindungsröhre versehenen Kolben etwa eine Stunde lang gekocht worden war, bis kein Gas mehr entwich, wobei sich ein geringer, weisser, krystallinischer Niederschlag von kohlensaurem Kalk bildete, erforderten 100 Ccm. des erkalteten Wassers nur noch 0,8 Ccm. der Jodlösung. Eine Probe des so ausgekochten Wassers färbte sich durch einige Tropfen Kupferchloridlösung nicht mehr bräunlich; als man aber eine andere mit verdünnter Schwefelsäure versetzte, liess sich ein geringer Geruch nach Schwefelwasserstoff eben noch wahrnehmen. Das ausgekochte Wasser enthielt somit eine Spur eines Schwefelmetalls und zwar Schwefelcalcium.

Aus dieser Beobachtung kann man den Schluss ziehen, dass diese sehr geringe Menge Schwefelcalcium als Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium im Wasser vorhanden sei, — man kann aber auch annehmen, dass sie beim Kochen des Wassers erst entstehe, weil dabei der Gleichgewichtszustand zwischen Kalk, Kohlensäure und Schwefelwasserstoff aufgehoben wird, indem die freie und halbgebundene Kohlensäure rascher entweicht als der schwerer flüchtige Schwefelwasserstoff. Da es sich nun doch darum handelt, das Wasser in dem Zustande zu beurtheilen, in welchem es aus der Quelle kommt, nicht aber in dem, welchen es beim Kochen annimmt, und da die Annahme im Wasser präexistirenden Schwefelcalciums eine willkürliche ist, so habe ich es vorgezogen, die Gesammtmenge des nicht an Sauerstoff gebundenen Schwefels als an Wasserstoff zu Schwefelwasserstoff gebunden in der Analyse aufzuführen.

Langsamer als durch Kochen wird der Schwefelwasserstoff aus dem Wasser des Julianenbrunnens beim Durchleiten von Wasserstoffgas ausgetrieben. Aber als dasselbe 4 Stunden hindurch fortgesetzt worden war, liess sich doch in dem Wasser nur noch eine geringe Spur Schwefelwasserstoff nachweisen.

Beim Abdampfen des Wassers an der Luft scheidet sich mit dem kohlensauren Kalk schwefelsaurer Kalk aus, auch enthält dann das so concentrirte Wasser durch Lufteinwirkung entstandenen unterschwefligsauren Kalk.

Versetzt man das Wasser mit schwefelsaurem Zinkoxyd und etwas Ammon, so lässt sich in dem angesäuerten Filtrate salpetrige Säure mit Jodkalium-Stärkekleister nicht nachweisen.

Die qualitative Analyse des Wassers wurde, soweit es sich um die Ermittelung der anorganischen Basen, der Säuren und Halogene handelte, nach meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse, 15. Aufl., § 211 u. f. ausgeführt, — den Nachweis der in geringer Menge vorhandenen organischen Substanzen, sowie der durch Auskochen des Wassers erhaltenen indifferenten Gase führte ich nach den in meiner Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse, 6. Auflage, § 209 und § 210 beschriebenen Methoden aus.

Die Bestandtheile der Quelle sind nach diesen Ermittelungen die folgenden, von welchen diejenigen, welche ihrer geringen Menge halber nicht quantitativ bestimmt werden konnten, eingeklammert sind.

Basen:	Anorganische Säuren u. Halogene:
Natron,	Schwefelsäure,
Kali,	Kohlensäure,
Lithion,	Phosphorsäure,
Ammon,	Borsäure,
Kalk,	Kieselsäure,
Strontian,	Schwefelwasserstoff,
Magnesia,	Chlor,
Thonerde,	Brom,
Eisenoxydul,	Jod.
Manganoxydul.	

Organische und indifferente Bestandtheile:
(Ameisensäure und andere flüchtige organische Säuren),
(Harze und Extractivstoffe),
Stickgas,
Leichtes Kohlenwasserstoffgas.

Das zur quantitativen Analyse bestimmte Wasser entnahm ich dem Brunnen am 20. Juni 1890. Es wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen und Ballons in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt. Die Bestimmung der Kohlensäure wurde an der Quelle vorbereitet.

Die quantitative Analyse führte ich im Wesentlichen nach den in meiner Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Auf-

lage, § 206 u. f. angegebenen Methoden aus. Bei einzelnen Bestimmungen machte die Natur des Wassers kleine Abweichungen nöthig.

In Betreff der Originalzahlen, der Berechnung und Controle der Analyse, verweise ich auf das im Verlage von C. W. Kreidel in Wiesbaden unter gleichem Titel erschienene Schriftchen und theile hier nur die erhaltenen Resultate mit.

Zusammenstellung der bei der Analyse des Julianenbrunnens erhaltenen Resultate.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Schwefelsaurer Kalk	2,093951
Schwefelsaurer Strontian	0,019430
Schwefelsaure Magnesia	0,178739
Schwefelsaures Natron	0,020005
Schwefelsaures Kali	0,009416
Chlornatrium	0,190872
Chlorlithium	0,000662
Chlorammonium	0,001438
Jodnatrium	0,000005
Bromnatrium	0,000584
Kohlensaure Magnesia	0,312938
Kohlensaures Eisenoxydul	0,000954
Kohlensaures Manganoxydul	0,000042
Borsaurer Kalk	0,001024
Kieselsaurer Kalk	0,046301
Phosphorsaure Thonerde	0,000155
Thonerde	0,000126
Summe	2,876642
Kohlensäure, halbgebundene	0,164298
„ völlig freie	0,104164
Schwefelwasserstoff	0,049747
Leichter Kohlenwasserstoff	0,002145
Stickgas	0,027318
Summe aller Bestandtheile	3,224314

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Ameisensäure und andere flüchtige organische Säuren, Harze und Extractivstoffe in Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Schwefelsaurer Kalk	2,093951
Schwefelsaurer Strontian	0,019430
Schwefelsaure Magnesia	0,178739
Schwefelsaures Natron	0,020005
Schwefelsaures Kali	0,009416
Chlornatrium	0,190872
Chlorlithium	0,000662
Chlorammonium	0,001438
Jodnatrium	0,000005
Bromnatrium	0,000584
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,476858
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,001316
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,000058
Borsaurer Kalk	0,001024
Kieselsaurer Kalk	0,046301
Phosphorsaure Thonerde	0,000155
Thonerde	0,000126
Summe	3,040940
Kohlensäure, völlig freie	0,104164
Schwefelwasserstoff	0,049747
Leichter Kohlenwasserstoff	0,002145
Stickgas	0,027318
Summe aller Bestandtheile	3,224314

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Vergleiche a)

Berechnet man die im Julianenbrunnen absorbirten Gase auf Volumina, so ergeben sich bei Quellentemperatur und Normal-Barometerstand folgende Werthe:

In 1000 Ccm. Wasser sind enthalten:

Völlig freie Kohlensäure	55,04	Ccm.
Halbgebundene Kohlensäure	86,82	„
Schwefelwasserstoff	34,21	„
Leichter Kohlenwasserstoff	3,14	„
Stickgas	22,73	„

B. Der Georgenbrunnen.

Der Georgenbrunnen liegt dicht am linken Ufer der Aue neben der oberen Brücke. Seine Fassung besteht aus einem Schachte von $6^1/_2$ Fuss Durchmesser und 13 Fuss Tiefe. Er liefert in einer Stunde 196,2 Kubikfuss Wasser. Auch dieses fliesst nicht frei ab, sondern wird dem Schachte mittelst einer Pumpe entnommen.

Das frisch ausgepumpte Wasser erscheint vollkommen klar und farblos und trübt sich bei Einwirkung der Luft ebenso wie das Wasser des Julianenbrunnens durch Ausscheidung von Schwefel. Es riecht und schmeckt stark nach Schwefelwasserstoff und zeigt beim Schütteln in halbgefüllter Flasche ohne Zusatz von Salzsäure, wie nach Zusatz von solcher, beim Kochen, beim Behandeln mit Wasserstoffgas und bei qualitativer Prüfung mit Reagentien ein Verhalten, welches von dem des Wassers der Julianenquelle im Wesentlichen nicht abweicht. Die Temperatur des Wassers betrug am 21. Juni 1890 bei 20° C. = 16° R. Lufttemperatur, 12,1° C. = 9,68° R. — Das specifische Gewicht, in der beim Julianenbrunnen angegebenen Art bestimmt, ergab sich bei 17,5° zu 1,002980.

Die qualitative Untersuchung lieferte dieselben Bestandtheile, welche auch in der Julianenquelle enthalten und oben angegeben sind.

Das zur quantitativen Analyse erforderliche Wasser entnahm ich — nachdem vorher eine Zeit lang Wasser abgepumpt worden war — am 21. Juni 1890 der Quelle. Es wurde in mit Glasstopfen versehenen Flaschen und Ballons in mein Laboratorium nach Wiesbaden transportirt und dort unter Anwendung derselben Methoden analysirt, welche ich bei dem Julianenbrunnen angeführt habe.

Ich theile auch hier nur die bei der Analyse erhaltenen Resultate mit.

Zusammenstellung der bei der Analyse des Georgenbrunnens erhaltenen Resultate.

a) Die kohlensauren Salze als einfache Carbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Schwefelsaurer Kalk	1,948343
Schwefelsaurer Strontian	0,026041
Schwefelsaure Magnesia	0,246104
Schwefelsaures Natron	0,123453
Schwefelsaures Kali	0,011669
Chlornatrium	0,106852
Chlorlithium	0,001290
Chlorammonium	0,002207
Jodnatrium	0,000005
Bromnatrium	0,000493
Kohlensaure Magnesia	0,273187
Kohlensaures Eisenoxydul	0,000496
Kohlensaures Manganoxydul	0,000044
Borsaurer Kalk	0,002669
Kieselsaurer Kalk	0,052376
Phosphorsaure Thonerde	0,000060
Thonerde	0,000136
Summe	2,795425
Kohlensäure, halbgebundene	0,143303
„ völlig freie	0,029237
Schwefelwasserstoff	0,046749
Leichter Kohlenwasserstoff	0,000198
Stickgas	0,021298
Summe aller Bestandtheile	3,036210

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Ameisensäure und andere flüchtige organische Säuren, Harze und Extractivstoffe in Spuren.

b) Die kohlensauren Salze als wasserfreie Bicarbonate und sämmtliche Salze ohne Krystallwasser berechnet.

α) In wägbarer Menge vorhandene Bestandtheile in 1000 Grm. Wasser:

Schwefelsaurer Kalk	1,948343
Schwefelsaurer Strontian	0,026041
Schwefelsaure Magnesia	0,246104
Schwefelsaures Natron	0,123453
Schwefelsaures Kali	0,011669
Chlornatrium	0,106852
Chlorlithium	0,001290
Chlorammonium	0,002207
Jodnatrium	0,000005
Bromnatrium	0,000493
Doppelt kohlensaure Magnesia	0,416285
Doppelt kohlensaures Eisenoxydul	0,000684
Doppelt kohlensaures Manganoxydul	0,000061
Borsaurer Kalk	0,002669
Kieselsaurer Kalk	0,052376
Phosphorsaure Thonerde	0,000060
Thonerde	0,000136
Summe	2,938728
Kohlensäure, völlig freie	0,029237
Schwefelwasserstoff	0,046749
Leichter Kohlenwasserstoff	0,000198
Stickgas	0,021298
Summe aller Bestandtheile	3,036210

β) In unwägbarer Menge vorhandene Bestandtheile:

Vergleiche a)

Berechnet man die im Georgenbrunnen absorbirten Gase auf Volumina, so ergeben sich bei Quellentemperatur und Normalbarometerstand folgende Zahlen:

In 1000 Ccm. Wasser sind enthalten:

Völlig freie Kohlensäure	15,49 Ccm.
Halbgebundene Kohlensäure	75,91 „
Schwefelwasserstoff	32,22 „
Leichter Kohlenwasserstoff	0,29 „
Stickgas	17,75 „

Der Julianenbrunnen und Georgenbrunnen haben somit ganz denselben Charakter, auch unterscheiden sie sich von einander nur wenig in ihrem Gehalt an Schwefelwasserstoff und gelösten Salzen. Beide gehören zu den an Schwefelwasserstoff sehr reichen kalten Schwefelquellen. Sie zeichnen sich aus durch sehr hohe Gehalte an schwefelsaurem Kalk und hohe an doppelt kohlensaurer Magnesia bei mässigen Gehalten an schwefelsaurer Magnesia und Chlornatrium.

Versuche zur Darstellung neuer organischer Phosphorverbindungen;

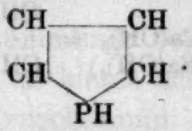
von

Paul Heermann.

Bei der Betrachtung gewisser Stickstoff-, Schwefel- und Sauerstoffverbindungen, besonders bei der des Pyrrols, Furfurans und Thiophens drängt sich die Frage auf, ob nur Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff die characteristischen Bindungen und speciell die fünfgliedrigen Ringe zu bilden im Stande sind, oder ob nicht auch andere, diesen nahe stehende Elemente dazu befähigt sein könnten. Es muss dabei in erster Linie das Augenmerk auf den Phosphor fallen und diesem a priori eine Gleichberechtigung in der Bildung genannter Complexe zugesprochen werden. Seine Stellung im periodischen System zu dem Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff, seine allgemeine Verwandtschaft mit dem Stickstoff scheinen denn in der That nur für das Zustandekommen dem Pyrrol analoger Phosphorverbindungen zu sprechen. Andererseits aber könnten etwaige Unbeständigkeit, hochgradige Oxydationsfähigkeit und besonders die relative Passivität des Phosphorwasserstoffes dem Ammoniak gegenüber nur dagegen prognosticiren. Jedenfalls schien die Aufgabe lohnend, die Frage in der Richtung zu prüfen, ob solche Verbindungen in Wirklichkeit existenzfähig sind oder nicht.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Untersuchungen haben bis jetzt ein negatives Resultat geliefert und sind insofern interessant, als sie sich durchweg für die Nichtexistenzfähigkeit erwähnter Verbindungen entscheiden. Die wichtigeren Versuche mögen hier in aller Kürze wiedergegeben werden.

Ich versuchte anfangs, die dem Pyrrol entsprechende freie Phosphorverbindung darzustellen: ich nenne sie Phosphen



Dabei bediente ich mich hauptsächlich der allgemeinen synthetischen Darstellungsmethoden, welche uns m. m. gleichzeitig zu den Pyrrol-, Thiophen- und Furfuranderivaten gelangen lassen, und da sind die Synthesen aus der Schleimsäure und den Aethylendiketonen diejenigen, welche am meisten Aussicht auf günstigen Verlauf zu bieten schienen. Von Versuchen mit Phosphinen habe ich bis jetzt abgesehen.

Ganz ähnlich wie aus der Schleimsäure Pyrrol-, Thiophen- und Furfuranderivate entstehen, sollte auch das Phosphen resultiren:

$$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2 = C_4H_4O + 2CO_2 + 3H_2O.$$

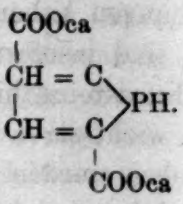
$$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2 + H_2S = C_4H_4S + 2CO_2 + 4H_2O.$$

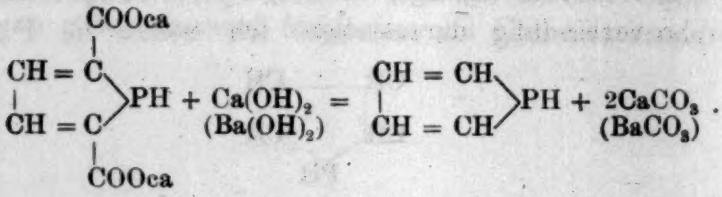
$$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2 + NH_3 = C_4H_4(NH) + 2CO_2 + 4H_2O.$$

$$C_4H_4(OH)_4(COOH)_2 + PH_3 + C_4H_4(PH) + 2CO_2 + 4H_2O.$$

Es wurde zur Einleitung der Reaction im Sinne der letzten Gleichung unter verschiedenen Temperatur-, Druck- und Atmosphärenverhältnissen gearbeitet und verschiedene Phosphorwasserstoffentwickler zur Anwendung gebracht, ohne dass auch ein annähernd glatter Verlauf im gewünschten Sinne beobachtet werden konnte. Besonders viel Vertrauen wurde dem Gelingen der Reaction durch trockne Destillation von Schleimsäure mit Phosphorcalcium in verdünnter sauerstofffreier Atmosphäre entgegengebracht. Liefert doch auch Schleimsäure mit Schwefelbaryum Thiophendicarbonsäure. Die Reaction sollte sich nach folgendem Schema abspielen:

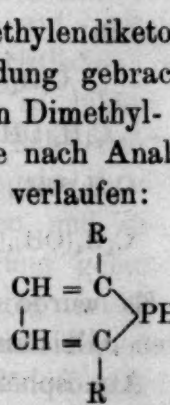
1. $3[C_4H_4(OH)_4(COOH)_2] + P_2Ca_3 = 3[C_4H_4(OH)_4(COO)_2Ca] + 2PH_3.$

2. $C_4H_4(OH)_4(COO)_2Ca + PH_3 = 4H_2O +$  .

3.  .

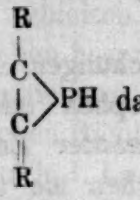
Die Reaction beginnt erst bei ziemlich hoher Temperatur und geht schwer von Statten. Im Produkte konnten Phosphorwasserstoff, Oxydationsprodukte desselben, Furfuranderivate und die nicht in Reaction getretenen Ausgangsprodukte nachgewiesen werden. Dagegen misslangen alle Bemühungen, etwaig gebildetes Phosphen zu isoliren; ebenso gelang es nicht, Verbindungen desselben mit Jodwasserstoff, Jodalkyl etc. darzustellen — so dass man folgern darf, dass die Reaction nicht in dem gewünschten Sinne verläuft.

Ganz ähnlich verliefen die Versuche mit Aethylendiketonen. Weder Acetonylaceton, noch ein in Anwendung gebrachtes Dixylyläthylendiketon liessen zu dem gesuchten Dimethyl- und Dixylylphosphen gelangen. Die Reaction sollte nach Analogie bekannter Umsetzungen etwa folgendermassen verlaufen:

$$R - CO - CH_2 - CH_2 - CO - R + PH_3 = 2H_2O +$$  .

Da bei diesen Processen eine so hohe Temperatur nicht erforderlich ist, wie bei den vorhergegangenen, so wurde meist mit zugeschmolzenen Röhren gearbeitet und Jodphosphonium als solches oder mit Zinkoxyd gemischt als Phosphorwasserstoffentwickler gewählt. Eine Reaction trat meist ein, aber nicht in dem gewünschten Sinne: Der Phosphorwasserstoff wirkte als Reducens.

Zum Schlusse versuchte ich, Phosphide von der allgemeinen

Formel  darzustellen. Solche könnten aus Biketonen, Ketonalkoholen und Bialkoholen durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff durch gleichzeitige Reduction und Wasserabspaltung entstehen.

Da aromatische Abkömmlinge von vornherein mehr Aussicht auf Reindarstellung zu bieten schienen, erblickte ich im Benzil, Benzoïn und Hydrobenzoïn drei Verbindungen, an deren Hand die Frage zweckmässig studirt werden könnte; und da Benzil durch Phosphorwasserstoff in Benzoïn und Hydrobenzoïn reducirt wird, so konnte man sich einfach auf die Untersuchung der Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf Benzil allein beschränken. Diese Versuche schliessen sich in gewisser Hinsicht an die Untersuchungen Messinger's[1]) über die Einwirkung des Phosphorwasserstoffes auf Aldehyde, Ketone und Ketonsäuren an, wobei Messinger jedoch nicht die von mir aufgeworfene Frage zu lösen, als vielmehr die Wirkung des Phosphorwasserstoffes näher zu characterisiren, sich zur Aufgabe stellte. Als die Hauptprodukte, welche aus Phosphorwasserstoff und Benzil entstehen, habe ich Benzoïn, Hydrobenzoïn, rothen Phosphor und phosphorige Säure erkannt. In geringen Mengen entsteht daneben eine organische Phosphorverbindung, welche jedoch nach ihren allgemeinen Eigenschaften, hauptsächlich der ausserordentlich leichten Abspaltung von Phosphorwasserstoff, ein Phosphid, speciell das Diphenyläthylenphosphid, nicht sein konnte. Es muss vielmehr ein directes Phosphorwasserstoffderivat mit phosphinartiger Bindung sein und sich eng an die Messinger'schen Reactionsprodukte anschliessen.

Da die Eigenschaften der Verbindung den Fall ausschliessen, dass man es mit einem Phosphid zu thun habe, und es mir speciell darauf ankam, diese Frage zu lösen, liegen noch keine weiteren experimentellen Untersuchungen der Ver-

[1]) Ber. 21, 326 u. 21, 2919.

bindung vor, welche die Zusammensetzung und Constitution entscheiden.

Wenngleich mit den erwähnten Untersuchungen noch nicht endgiltig entschieden ist, dass das Phosphen oder deren Derivate, ebenso wie Phosphide von genannter Zusammensetzung existenzunfähig sind, so sprechen sie doch alle dafür, dass uns hier die Analogie des Phosphors mit dem Stickstoff im gewissen Sinne im Stiche lässt und einen wesentlich anderen Reactionsverlauf in der Richtung zur Folge hat, dass erwähnte Verbindungen nur schwer oder gar nicht entstehen können. Ich hoffe, durch weitere Versuche der Beantwortung der Frage näher zu treten.

Berlin, Januar 1892.

Zur Frage über die Stereoisomerie der Oel- und Elaidinsäure;

von

Alexander Saytzeff.

(Vorläufige Mittheilung.)

Die Untersuchungen über einige aliphatische hochmolekulare ungesättigte Säuren, welche in unserem Laboratorium in derselben Richtung, wie früher, fortgesetzt werden, haben einige Resultate ergeben, die zur Ergänzung der interessanten Beobachtungen von S. Piotrowsky[1]) und A. Holt[2]) dienen können hinsichtlich der Frage über die Stereoisomerie der Oel- und Erucasäure mit der Elaidin- und Brassidinsäure. In der vorliegenden Mittheilung werde ich ausschliesslich die erwähnten Resultate unserer Arbeiten kurz darlegen.

In einer der früheren Arbeiten[3]) wurde mitgetheilt, dass beim Abspalten der Jodwasserstoffelemente durch alkoholische Alkalilösung aus der aus Oelsäure erhaltenen Jodstearinsäure

[1]) Ber. **23**, 2531. [2]) Das. **24**, 4120.

[3]) M. C. u. A Saytzeff, dies. Journ. **35**, 385.

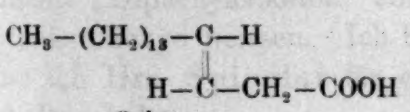
wir hauptsächlich nicht Oelsäure, sondern ein neues Isomeres derselben erhielten, welches wir Isoölsäure nannten.

Das eben besprochene Verhalten der Oelsäure bewog mich, eine Untersuchung der Elaidin-, Eruca- und Brassidinsäure in der nämlichen Richtung zu unternehmen. Diese Untersuchungen wurden durch J. Lebedeff, P. Alexandroff und N. Saytzeff unter meiner Leitung ausgeführt.

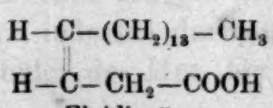
Nachdem alle genannten Fettsäuren mit Jodwasserstoff verbunden und die so entstehenden Jodsäuren mit einer alkoholischen Kalilösung behandelt wurden waren, erhielten wir Folgendes:

Die Elaidinsäure, ähnlich der Oelsäure, gab als Hauptprodukt Isoölsäure und sodann noch Oelsäure. Aus Eruca- und Brassidinsäure erhielten wir bereits als Hauptprodukt ein neues Isomeres derselben: Isoerucasäure, welche sich von den oben genannten Säuren durch ihren Schmelzpunkt und die Eigenschaften der ihr entsprechenden Dioxybehensäure unterscheidet.

Fasst man ins Auge, dass die Jodstearinsäuren sowohl aus der Oelsäure, als auch aus der Elaidinsäure durch Abspalten der Jodwasserstoffelemente ganz gleiche Produkte geben, so muss man zu der Ansicht kommen, dass die Ursache des Unterschiedes zwischen der Oel- und Elaidinsäure in einer geometrischen Isomerie liegt, und dass der Process der erwähnten Verwandlungen entsprechend folgenden Erwägungen vor sich geht. Auf Grund der Ansicht von Joh. Wislicenus[1]) und unter Annahme der für die Constitution der Oelsäure von uns[2]) vorgeschlagenen Formel wird die Configuration der Moleküle von Oel- und Elaidinsäure durch folgende Formeln ausgedrückt:



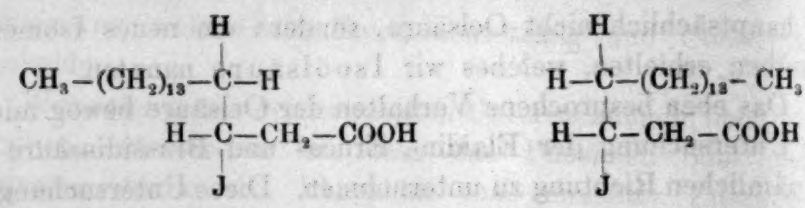
Oelsäure.



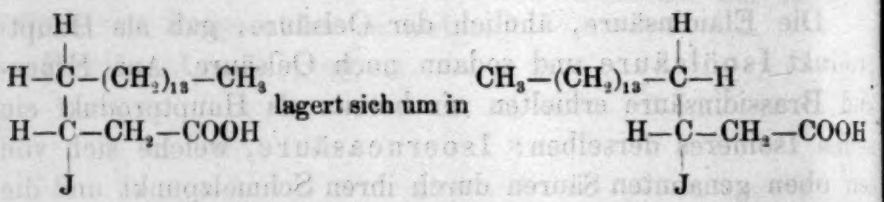
Elaidinsäure.

Bei der Aufnahme von Jodwasserstoff müssen diese Säuren Jodstearinsäuren von folgender Zusammensetzung geben:

[1]) Ueber die räumliche Anordnung der Atome u. s. w. S. 47.
[2]) M. C. u. A. Saytzeff, dies Journ. [2] 35, 389 u. 37, 289.

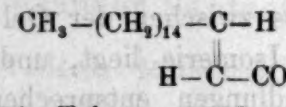


Sodann erleidet die Jodstearinsäure der zweiten Configuration in der räumlichen Anordnung ihrer Radicale eine Umlagerung in eine beständigere Form, wodurch eine mit der Jodstearinsäure aus Oelsäure vollkommen identische Säure erhalten wird.



Die eben dargelegten Erwägungen machen es begreiflich, warum die Oel- und Elaidinsäure die identischen Produkte der Reaction geben.

Die stereochemische Formel der Isoölsäure ist, aller Wahrscheinlichkeit nach, folgende:



Kasan, den 20. Februar 1892.

Berichtigung;

von

F. Kehrmann.

Durch Zufall bemerke ich soeben, dass sich in meinem Aufsatz „Ueber den Einfluss der Raumerfüllung auf den chemischen Process“[1]) ein allerdings nicht ganz selbstverschuldeter Irrthum eingeschlichen hat.

Seite 139, Zeile 2 von unten und die folgenden, steht nämlich: „Von Graebe und seinen Schülern ist festgestellt worden, dass das Xanthon und seine Derivate . . . . . ferner auch das Diphenylenketon, weder mit Hydroxylamin noch mit Phenylhydrazin zu reagiren vermögen.“

Dieser Satz enthält zwei Ungenauigkeiten.

ad I ist die Beobachtung, dass das Xanthon (Diphenylenketonoxyd) mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin nicht reagirt, nicht von Graebe, oder einem seiner Schüler, sondern im Laboratorium V. Meyer's von E. Spiegler[2]) gemacht worden.

ad II ist es unrichtig, dass das Diphenylenketon nicht mit Hydroxylamin oder Phenylhydrazin reagirt, da dasselbe, wie ebenfalls Spiegler gefunden hat, leicht sowohl Oxim wie Hydrazon liefert.

Die Schuld an diesen, hiermit beseitigten Irrthümern fällt nicht allein mir, sondern hauptsächlich dem Wortlaut der betreffenden Mittheilung des Hrn. Graebe[3]) zur Last, da dort S. 265 das Folgende steht:

„Gegen diese Formel spricht nur das von E. Spiegler beobachtete indifferente Verhalten des Diphenylenketons und des Euxanthons gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin.“ Anstatt „Diphenylenketon“ soll es hier ohne Zweifel „Diphenylenketonoxyd heissen. Ich habe mich indessen darin geirrt, dass ich Hrn. Spiegler für einen Schüler des Hrn. Graebe gehalten habe.

Aachen, anorgan. Laboratorium des Polytechnicums, 14. Februar 1892.

---

[1]) Dies Journ. [2] **42**, 134.

[2]) Ber. **17**, 806.

[3]) Ann. Chem. **254**, 265.

Berichtigung.

Herr Prof. Dr. Tiemann, Redacteur der „Berichte“, hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass in der Abhandlung des Hrn. C. Willgerodt, am Schlusse der Fussnote S. 146 (Bd. 45) dieses Journals sich eine irrthümliche Angabe befindet, welche hiermit, wie folgt, berichtigt wird: „Das Amt des Redacteurs der Berichte ist ein Ehrenamt und nicht besoldet.“ E. v. Meyer.

Berichtigungen.

Bd. 45.

S. 66 Z. 8 v. ob. ist nach „Rhomboëder“ einzuschalten: von Trichlorchinonacetessigäther, sowie gelbe Tafeln.
S. 66 Z. 14 v. ob. lies 94° statt 14°.
S. 77 Z. 8 v. unten lies $2C_6H_{10}O_3$ statt $3C_6H_{10}O_3$.
S. 145 Z. 17 v. unten lies finden statt befinden.
S. 146 Z. 23 v. unten lies meiner Interessen statt meinerseits.
S. 152 Z. 10 v. unten lies meiner statt meine.
S. 152 Z. 9 v. unten lies keine statt keiner.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Sechsundzwanzigste Abhandlung.

Ueber den Wärmewerth von Kohlehydraten, mehrsäurigen Alkoholen und Phenolen;

von

F. Stohmann und H. Langbein.

Nachfolgende Arbeit schliesst sich unmittelbar an Abhandlung XXII und XXV.[1]) Sie enthält, wie jene, die Bestimmung der Wärmewerthe von Stoffen, welche meist regelmässige Bestandtheile der Nahrungsmittel sind. Die Ausführung der Bestimmungen weicht in nichts von den früheren ab und es kann daher in dieser Beziehung auf den Inhalt jener Arbeiten verwiesen werden.

Wir geben zuerst die unmittelbaren Ergebnisse der Beobachtungen, und lassen die Besprechung der Resultate sich daran reihen.

A. Kohlehydrate.

I. Pentosen.

1. Arabinose: $C_5H_{10}O_5$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\(\dot{C}HOH)_3\\\dot{C}HO\end{matrix}$. 150.

Von Schuchardt bezogenes Präparat, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzp. (corr.) 159°; Scheibler giebt 160° als Schmelzpunkt an.

Zur weiteren Prüfung wurde das Drehungsvermögen mittelst des Wildt'schen Apparates bestimmt. Es wurde zu α_D +103,5° gefunden. Andere Beobachter fanden: Scheibler[2]) +104,4, Lippmann[3]) +105,4, Kiliani[4]) +105,1.

[1]) Dies. Journ. **42**, 361; **44**, 336.

[2]) Ber. **17**, 1731. [3]) Das. S. 2239. [4]) Das. **19**, 3031.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9930	15,9417	14,4560	1,4857	3714,3	16,6
2	1,0465	16,5951	15,0303	1,5648	3912,0	16,1
3	1,0200	16,9928	15,4682	1,5246	3811,5	17,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3697,7	3723,8	558,6	100,05
2	3895,9	3722,7	558,4	100,02
3	3793,9	3719,5	557,9	99,93
	Mittel 3722,0		558,3 für const. Vol. u. Druck	
	Bildungswärme		256,7 für const. Vol. u. Druck.	

Anderweitig sind folgende Werthe gefunden:

Stohmann u. Langbein:	558,3	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	554,3[2])	99,28
Berthelot u. Matignon[3]):	557,1	99,79

2. Xylose: $C_5H_{10}O_5$. 150.

Schönes Präparat, welches wir der Güte des Hrn. Prof. Tollens verdanken.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,8705 N. 0,0050	16,0185	14,6888	1,3297	3324,3	14,9 48,1
2	0,8775 N. 0,0087	15,2728	13,9167	1,3561	3390,3	15,7 83,8
3	0,8680 N. 0,0055	16,1735	14,8471	1,3264	3316,0	15,5 53,0

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 286.

[2]) In der ursprünglichen Abhandlung ist die alte Formel $C_6H_{12}O_6$ angenommen. Auf das Mol. $C_5H_{10}O_5$ umgerechnet, ergiebt die pro Gramm zu 3695 cal. gefundene Zahl vorstehenden Werth.

[3]) Ann. Chim. [6] **21**, 412.

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3261,3	3746,4	562,0	100,01
2	3290,8	3750,2	562,5	100,11
3	3247,5	3741,4	561,2	99,87
	Mittel	3746,0	561,9 für const. Vol. u. Druck	
	Bildungswärme		253,1.	

Weitere Bestimmungen des Wärmewerthes der Xylose sind von Berthelot und Matignon[1]) ausgeführt.

Stohmann u. Langbein: 561,9 Cal. 100,00
Berthelot u. Matignon: 560,7 „ 99,95

3. Rhamnose, Isodulcitan, wasserfrei: $C_6H_{12}O_5$. 164.

Krystallisirte Rhamnose wurde bei 100° getrocknet, bis sie die berechnete Menge von Wasser abgegeben hatte. Völlig farblose, glasige Masse. Beim Entwässern der Rhamnose ist zu langes Erhitzen zu vermeiden, da sie sonst unter weiterem Gewichtsverlust und Braunfärbung Zersetzung erfährt.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0752 N. 0,0029	17,9507	16,0514	1,8993	4748,3	17,8 27,9
2	0,9726 N. 0,0047	18,1115	16,3802	1,7313	4328,3	18,3 45,3
3	1,0558 N. 0,0035	16,2325	14,3615	1,8710	4677,5	19,8 33,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4702,6	4373,7	717,3	99,87
2	4264,7	4384,8	719,1	100,12
3	4624,0	4379,6	718,3	100,01
	Mittel	4379,3	718,2 für const. Vol. 718,5 für const. Druck.	
	Bildungswärme		259,5.	

[1]) Compt. rend. 111, 13.

4. Rhamnose, Isodulcit $C_6H_{12}O_5 . H_2O$ oder

$$\begin{matrix} CH_3 \\ (\dot{C}HOH)_4 . H_2O. \\ \dot{C}HO \end{matrix} \quad 182.$$

Wir untersuchten zwei verschiedene Präparate, von denen das eine (1 und 2) von Schuchardt geliefert war, während wir das zweite (3) der Güte des Hrn. Prof. Tollens verdanken. Beide bildeten schöne, glänzende, grosse Krystalle, deren Identität durch die Gleichheit der Verbrennungswärme erwiesen ist.

Das Schuchardt'sche Präparat gab bei einer Concentration der Lösung von 12,3904 Vol.-Proc. in einer Schicht von 220,102 Mm., bei einer Temperatur von 18°, im Wildt'schen Apparate eine Ablenkung des Lichtstrahls von +2,408°. Daher $\alpha_D = +8{,}83°$.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,3409 N. 0,0053	18,8923	16,7669	2,1254	5313,5	20,1 51,0
2	1,1942 0,0050	19,1480	17,2562	1,8918	4729,5	19,5 48,1
3	1,2817 0,0022	17,9581	15,9349	2,0232	5058,0	19,8 21,2

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	5242,4	3909,6	711,5	100,01
2	4661,9	3903,8	710,5	99,87
3	5017,0	3914,3	712,4	100,13
	Mittel	3909,2	711,5	für const. Vol.
			711,8	für const. Druck.
	Bildungswärme		335,2	für const. Druck.

5. Fucose: $C_6H_{12}O_5$. 164.

Wir verdanken das Präparat der Güte des Hrn. Prof. Tollens, der, obgleich er selbst nur über sehr geringe Mengen dieser Substanz verfügt, uns eine Probe davon zur Verfügung stellte. Wir konnten wegen Mangels an weiterem Material nur eine Verbrennung ausführen, die aber ausreichend ist, um die diesem Zucker zugeschriebene Isomerie[1]) mit der Rhamnose über jeden Zweifel sicher zu stellen.

Bestimmung des Wärmewerthes.

Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
0,9413 N. 0,0043	15,0399	13,3812	1,6587	4146,8	19,3 41,4

Wärmewerth.

der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
4086,1	4340,9	711,9 für const. Vol.
		712,2 für const. Druck.
	Bildungswärme	265,8 für const. Druck.

II. Hexosen.

1. d-Glucose, Dextrose, wasserfrei $C_6H_{12}O_6$ oder

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ CHO \end{matrix}$$ 180.

Schöne, farblose Krystalle, die wir der Güte des Hrn. Prof. Soxhlet verdanken.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0622	17,0651	15,4682	1,5969	3992,3	16,1
2	1,2145	17,5675	15,7464	1,8211	4552,8	19,0
3	1,0616	17,4537	15,8569	1,5968	3992,0	18,1
4	1,0730	17,7936	16,1763	1,6173	4043,3	17,7
5	1,0479	17,1132	15,5374	1,5758	3939,5	18,3

[1]) Ber. **23**, 2585.

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3976,2	3743,3	673,8	100,02
2	4533,8	3733,0	671,9	99,74
3	3973,9	3743,3	673,8	100,02
4	4025,6	3751,7	675,3	100,24
5	3921,2	3741,9	673,5	99,98
	Mittel	3742,6	673,7	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		304,3	

Anderweitige Bestimmungen ergaben im Vergleich zu den jetzigen:

Stohmann und Langbein:	673,7 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode:	664,6 „	98,65
Berthelot und Recoura[1]):	677,2 „	100,52.

2. Galactose: $C_6H_{12}O_6$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}HOH)_4.\\ \dot{C}HO\end{matrix}$ 180.

Zu diesen Bestimmungen diente dasselbe Präparat, welches 1880 von Rindell[2]) in unserem Laboratorium dargestellt und zu dessen Bestimmungen des Drehungsvermögens der Galactose benutzt war.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1267	17,6491	15,9664	1,6827	4206,8	16,6
2	1,1457	17,5635	15,8487	1,7148	4287,0	16,3
3	1,0167	17,9885	16,4701	1,5184	3796,0	16,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4190,2	3719,0	669,4	99,93
2	4270,7	3727,6	671,0	100,16
3	3779,9	3717,8	669,2	99,90
	Mittel	3721,5	669,9	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		308,1	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den jetzigen ergeben:

Stohmann und Langbein:	669,9 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode:	658,6 „	98,31

[1]) Ann. Chim. [6] **13**, 304.
[2]) Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie **4**, 163.

3. d-Fructose, Lävulose: $C_6H_{12}O_6$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}HOH)_3\\ \dot{C}O\\ \dot{C}H_2OH\end{matrix}$. 180.

Von uns selbst, nach dem Verfahren von Wohl[1]) durch Behandeln von Inulin mit höchst geringen Mengen von Salzsäure dargestellt. Es wurde die Lösung, welche das Verzuckerungsprodukt enthielt, in dem von Wohl angegebenen Verhältniss mit absolutem Alkohol versetzt, von dem dadurch ausgeschiedenen Syrup getrennt, und die alkoholische Lösung der Winterkälte ausgesetzt. Da hierbei freiwillig, trotz gemachter Impfung mit reiner Fructose, von der wir eine kleine Probe der Güte des Hrn. Prof. Tollens verdanken, keine Krystallbildung eintrat, so versetzten wir die Flüssigkeit mit etwas Aether, wodurch reichliche Ausscheidung erfolgte. Die, wohl infolge von noch vorhandenem Wasser, noch klebrige Masse wurde mit absolutem Alkohol mehrfach gewaschen und bildete dann ein krystallinisches Pulver von 95° Schmelzpunkt.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,7909	15,4357	14,2044	1,2313	3078,3	16,6
	N. 0,0100					96,3
2	0,6357	15,4242	14,4209	1,0033	2508,3	15,1
	N. 0,0110					105,9
3	0,6296	15,7560	14,7720	0,9840	2460,0	15,5
	N. 0,0080					77,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2965,4	3749,4	674,9	99,85
2	2387,3	3755,4	676,0	100,01
3	2367,5	3760,3	676,8	100,14
	Mittel	3755,0	675,9	f. const. Vol. u. const. Dr.
		Bildungswärme	302,1.	

[1]) Ber. 23, 2107.

4. Sorbinose: $C_6H_{10}O_6$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\(\dot{C}HOH)_3\\\dot{C}O\\\dot{C}H_2OH\end{matrix}$. 180.

Das schön krystallisirte Präparat verdanken wir der Güte des Hrn. Prof. Scheibler.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,2325	17,6058	15,7668	1,8390	4597,5	16,6
2	1,0675	17,7759	16,1818	1,5941	3985,3	16,7
3	1,3560	17,5300	15,5143	2,0157	5039,3	18,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4580,9	3716,7	669,0	100,06
2	3968,6	3717,7	669,2	100,09
3	5029,4 [1])	3709,0	667,6	99,85
	Mittel	3714,5	668,6	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		309,4.	

Anhang.

Saccharin, Saccharinsäurelacton: $C_6H_{10}O_5$. 162.

Schöne, grosse, farblose Krystalle, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Scheibler verdanken.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0235 N. 0,0178	14,8991	13,1654	1,7337	4334,3	18,4 171,4
2	1,1305 N. 0,0103	14,4778	12,5948	1,8830	4707,5	22,1 99,2
3	1,0345 N. 0,0036	15,5211	13,8197	1,7014	4253,5	19,8 34,7

[1]) Correction +8,1 cal. für 0,0010 abgeschiedenen Kohlenstoff.

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4144,5	4049,3	656,0	99,86
2	4586,2	4056,8	657,2	100,04
3	4199,0	4058,9	657,5	100,10
	Mittel	4055,0	656,9	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		252,1.	

III. Disaccharide oder Biosen.

1. Rohrzucker: $C_{12}H_{22}O_{11}$ oder $C_{12}H_{14}O_3(OH)_8$. 342.

Durch Fällen einer mit Essigsäure angesäuerten, kalten Lösung von feinstem Zucker mit Alkohol, und Umkrystallisiren aus Weingeist erhaltene Krystalle.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1205	18,3919	16,6154	1,7765	4441,3	15,8
2	1,0715	17,2866	15,5833	1,7033	4258,3	16,6
3	1,4307	17,7026	15,4304	2,2722	5680,5	19,3
4	1,0820	17,7386	16,0198	1,7188	4297,0	16,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4425,5	3949,6	1350,8	99,86
2	4241,7	4958,6	1353,8	100,09
3	5661,2	3956,9	1353,2	100,04
4	4280,2	3955,8	1352,9	100,01
	Mittel	3955,2	1352,7	für const. Vol. u. Druck
	Bildungswärme		534,3.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden ergeben:

Stohmann und Langbein:	1352,7 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode [1]):	1322,2 „	97,75
Rubner, desgl. [2]):	1368,3 „	101,15
Gibson, desgl. [3]):	1341,0 „	99,13
Berthelot und Vieille [4]):	1355,0 „	100,17.

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 288. [2]) Zeitschr. f. Biolog. **21**, 265.
[3]) Storrs Station III Report (1890). [4]) Ann. Chim. [6] **10**, 458.

2. Milchzucker, wasserfrei: $C_{12}H_{22}O_{11}$. 342.

Aus concentrirter heisser, wässriger Lösung, durch absoluten Alkohol ausgefällter Milchzucker, wurde durch Trocknen bei 130° vollständig entwässert.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0793	18,2626	16,5490	1,7136	4284,0	17,7
2	1,0700	17,8302	16,1337	1,6965	4241,3	16,6
3	1,1357	16,3529	14,5499	1,8030	4507,5	17,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4266,3	3952,8	1351,9	100,03
2	4224,7	3948,3	1350,3	99,92
3	4489,8	3953,3	1352,0	100,04
	Mittel	3951,5	1351,4	
	Bildungswärme		535,6.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden folgende Werthe gegeben:

Stohmann und Langbein:	1351,4 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	1325,9 „	98,11
Gibson, desgl.[2]):	1340,6 „	99,20

3. Milchzucker, krystallisirt $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$. 360.

Käuflicher Milchzucker wurde durch mehrmalige Umkrystallisation aus Wasser gereinigt. Die Krystalle wurden bei 60° getrocknet.

Eine Lösung von 11,0760 Vol.-Proc. gab im 220,102 Mm. langen Rohre des Wildt'schen Apparates, bei einer Temperatur von 20°, eine Ablenkung von +12,771°. Daher α_D = + 52,38°.

[1]) Dies. Journ. [2] 31, 288. [2]) Storrs Station III Rep. 1890.

Von den folgenden Bestimmungen sind die mit 4, 5, 6 bezeichneten bereits vor längerer Zeit, die mit 1, 2, 3 bezeichneten etwa 3 Jahre später ausgeführt. Wir sahen uns zu dieser Wiederholung veranlasst, da unsere Messungen von denen von Berthelot und Vieille ziemlich erheblich abweichen. Bei der Uebereinstimmung unserer beiden Versuchsreihen liegt die Vermuthung nahe, dass das Präparat jener Forscher eine geringe Menge Anhydrid enthalten habe, umsomehr, da der Milchzucker sehr geneigt ist, Anhydrid zu bilden.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,2986	17,8505	15,9047	1,9458	4864,5	15,0
2	1,0785	18,7961	17,1793	1,6168	4042,0	15,5
3	1,0871	18,0365	16,4075	1,6290	4072,5	15,8
4	1,1292	19,1782	17,4830	1,6952	4238,0	15,5
5	1,2278	19,7256	17,8804	1,8452	4613,0	16,9
6	1,1152	19,2594	17,5850	1,6744	4186,0	16,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4849,5	3734,4	1344,4	99,93
2	4026,5	3733,4	1344,0	99,91
3	4056,7	3731,6	1343,4	99,86
4	4222,5	3739,4	1346,2	100,07
5	4596,1	3743,3	1347,6	100,17
6	4169,1	3738,4	1345,8	100,04
	Mittel	3736,8	1345,2	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		610,8	f. const. Vol. u. const. Dr.

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden ergeben:

Stohmann und Langbein:	1345,2 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode [1]):	1318,7 „	98,04
Gibson [2]) desgl.:	1340,6 „	99,67
Berthelot und Vieille [3]):	1359,8 „	101,09

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 289.
[2]) Storrs Station III Rep. 1890.
[3]) Ann. Chim. [6] **10**, 457.

4. Maltose, wasserfrei: $C_{12}H_{22}O_{11}$. 342.

Unser durch Umkrystallisiren gereinigtes Präparat (s. Maltose, krystallisirt) wurde bei 100° getrocknet, bis der berechnete Gewichtsverlust erreicht war.

Bei der Bestimmung des Drehungsvermögens ergab eine Lösung von 9,7512 Vol. Proc. im 220,102 Mm. langen Rohre, bei 20°, im Wildt'schen Apparate eine Ablenkung von 29,773°. Daher $\alpha_D = +138{,}7°$.

Nach der von Meissl[1]) berechneten Formel:

$$\alpha_D = 140{,}375 - 0{,}01837\ P - 0{,}095\ T$$

berechnet sich das Drehungsvermögen $\alpha_D = +138{,}3°$.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0776	15,1640	13,4399	1,7241	4310,3	17,5
	N. 0,0042					40,4
2	1,0745	15,9814	14,2640	1,7174	4293,5	17,6
	N. 0,0035					33,7
3	1,0885	16,7142	14,9565	1,7577	4394,3	18,6
	N. 0,0075					72,2

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4252,4	3946,2	1349,6	99,92
2	4242,2	3948,1	1350,3	99,97
3	4303,4	3953,6	1352,1	100,11
	Mittel	3949,3	1350,7	f. const. Vol. u. const. Dr.
		Bildungswärme	536,3.	

5. Maltose, krystallisirt: $C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$. 360.

Zu den nachstehenden Bestimmungen 1 und 2 diente ein Präparat von Schuchardt, welches 0,21% Asche enthielt. Die Resultate sind auf aschenfreie Substanz berechnet. Dasselbe Präparat wurde mehrfach aus verdünntem Weingeist

[1]) Dies. Journ. [2] **25**, 120.

umkrystallisirt und dadurch von Unverbrennlichem befreit. Mit letzterem Präparat wurden die Bestimmungen 3 und 4 ausgeführt. Beide Versuchsreihen ergaben das gleiche Resultat.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0069	14,7311	13,2242	1,5069	3767,3	15,3
2	1,0136	15,7614	14,2478	1,5136	3784,0	15,8
3	1,1112	16,7723	15,1108	1,6615	4153,8	17,3
4	1,1345	16,3802	14,6847	1,6955	4238,8	17,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3752,0	3726,3	1341,5	100,12
2	3768,2	3717,6	1338,3	99,89
3	4136,5	3722,5	1340,1	100,02
4	4221,2	3720,7	1339,5	99,97
	Mittel	3721,8	1339,8	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		616,2.	

6. Trehalose, wasserfrei: $C_{12}H_{22}O_{11}$. 342.

Das krystallisirte Präparat (s. S. 318) wurde zuerst bei 100° getrocknet und schliesslich bei 110° vollständig entwässert.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0803	15,3842	13,6736	1,7106	4276,5	15,6
2	0,8911 N. 0,0075	16,8494	15,4072	1,4422	3605,5	17,5 72,2
3	0,9836 N. 0,0042	16,0514	14,4737	1,5777	3944,3	17,4 40,4

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4260,9	3944,2	1348,9	99,93
2	3515,8	3945,5	1349,4	99,96
3	3886,5	3951,3	1351,3	100,11
	Mittel	3947,0	1349,9	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		537,1.	

7. Trehalose, krystallisirt: $C_{12}H_{22}O_{11}.2H_2O$. 378.

Schön krystallisirtes Präparat, welches wir der Güte des Hrn. Prof. Scheibler verdanken.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0415 N. 0,0025	15,8179	14,3251	1,4928	3732,0	16,1 / 24,1
2	1,0433 N. 0,0022	15,2293	13,7296	1,4997	3749,3	16,1 / 21,2
3	1,0887 N. 0,0027	16,0123	14,4506	1,5617	3904,3	15,1 / 26,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3691,8	3544,7	1339,9	99,84
2	3712,0	3557,9	1344,9	100,21
3	3863,2	3548,4	1341,3	99,94
	Mittel 3550,3		1345,3	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme 679,7.			

IV. Trisaccharide oder Triosen.

1. Melitriose, Raffinose, Gossipose, wasserfrei: $C_{18}H_{32}O_{16}$. 504.

Das krystallisirte Präparat wurde zuerst zwei Wochen lang im luftleeren Raume über concentrirter Schwefelsäure der Verwitterung überlassen und dann bei 100° bis zur Abgabe des Krystallwassers getrocknet. Bei dem Entwässern ist grösste Sorgfalt geboten. Nicht allein, dass das krystallisirte Präparat nicht, wie bekannt, gleich auf eine Temperatur von 100° gebracht werden darf, sondern es vertragen die völlig verwitterten Krystalle auch nicht die geringste Ueberschreitung der Temperatur von 100°. Als wir zwei schöne Präparate,

welche über Schwefelsäure bereits 13,3% Wasser abgegeben hatten, im Soxhlet'schen Trockenapparate, in welchem die Temperatur 102° nicht übersteigen konnte, entwässern wollten, gingen uns beide unter Braunfärbung und bedeutendem Gewichtsverluste zu Grunde.

Das zur Darstellung der wasserfreien Melitriose dienende Präparat war von Kahlbaum bezogen und von uns umkrystallisirt. Das Drehungsvermögen desselben betrug $\alpha_D = +103{,}77$. Concentration = 11,9384 Vol.-Proc., Ablenkung im 220,102 Mm. langen Rohre 27,267° bei einer Temperatur von 13,5°.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,1020 N. 0,0125	16,9516	15,1314	1,8202	4550,5	18,1 120,3
2	1,0710 N. 0,0045	15,7913	14,0480	1,7433	4358,3	17,4 43,3
3	1,1305 N. 0,0055	16,8170	14,9674	1,8496	4624,0	17,8 52,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4432,4[1])	4022,1	2027,1	100,03
2	4297,6	4012,7	2022,4	99,80
3	4553,3	4027,7	2030,0	100,17
	Mittel	4020,8	2026,5	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		769,5.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden folgende Werthe ergeben:

Stohmann und Langbein:	2026,5 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[2]):	1979,7 „	97,61
Berthelot und Matignon[3]):	2026,1 „	99,98

[1]) Bei dieser Verbrennung war 0,0025 Grm. Russ abgeschieden, dessen Wärmewerth mit 20,3 cal. in Rechnung gestellt ist.

[2]) Dies. Journ. [2] **31**, 289.

[3]) Ann. Chim. [6] **21**, 413.

2. Melitriose, Raffinose, Gossipose, krystallisirt:
$C_{18}H_{32}O_{16}.5H_2O$. 594.

Es standen uns, Dank dem freundlichen Entgegenkommen der Herren Scheibler und Tollens, vier verschiedene Präparate zur Verfügung. Ein vor Jahren erhaltenes Präparat von Prof. Scheibler hatte schon zu den Bestimmungen mittelst der Kaliumchlorat-Methode gedient, dasselbe wurde hier zu der Bestimmung 1 verwandt. Bestimmung 2 wurde mit einem von Scheibler aus Rübenmelasse dargestellten, Bestimmung 3 mit einem von Scheibler aus Baumwollsamen-Kuchen dargestellten Präparate ausgeführt. Zu Bestimmung 4 und 5 diente ein Präparat von Prof. Tollens. Alle Bestimmungen erweisen die Identität der Substanzen; die minimalen Abweichungen erklären sich, wenn man berücksichtigt, dass die Melitriose einen geringen Antheil ihres Krystallwassers schon an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur abgeben kann.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0648 N. 0,0060	16,1956	14,7174	1,4782	3695,5	15,1 57,8
2	1,0200 N. 0,0060	15,0981	13,6776	1,4210	3552,5	17,8 57,8
3	1,0126 N. 0,0050	15,4405	14,0397	1,4008	3502,0	15,9 48,1
4	1,0656 N. 0,0033	17,7270	16,2614	1,4656	3664,0	14,4 31,8
5	1,0753 N. 0,0080	17,2118	15,7123	1,4995	3748,8	15,7 77,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3622,6	3402,1	2020,8	100,05
2	3476,9	3408,7	2024,7	100,25
3	3438,0	3395,2	2016,7	99,85
4	3617,8	3395,1	2016,7	99,85
5	3656,1	3400,1	2019,7	99,99
	Mittel	3400,2	2019,7	f. const. Vol. u. const. Dr.
		Bildungswärme	1121,3.	

3. Melezitose, wasserfrei: $C_{18}H_{34}O_{17}$. 522.

Wir bezogen das Präparat von Schuchardt und krystallisirten dasselbe aus Wasser um, wobei es in schönen, an der Luft leicht verwitternden Krystallen erhalten wurde. Nach Alechin[1]) soll Melezitose aus wässriger Lösung durch absoluten Alkohol wasserfrei, mit Schmelzpunkt 147° bis 148°, abgeschieden werden. Diese Angabe widerspricht unseren Erfahrungen. Unser durch Alkohol gefälltes Präparat gab beim Trocknen noch erhebliche Mengen von Wasser ab. Wasserfreie Melezitose erhielten wir durch Trocknen der aus wässriger Lösung erhaltenen Krystalle bei 100° bis zur Gewichtsconstanz. Eine höhere Temperatur als 100° verträgt die Melezitose nicht, sondern färbt sich bei geringer Temperatursteigerung gelb bis braun. Schmelzpunkt der wasserfreien Melezitose 157°.

Elementaranalysen der bei 100° getrockneten Substanz.

0,2055 Grm. = 0,3094 CO_2 + 0,1208 H_2O
0,2235 Grm. = 0,3375 CO_2 + 0,1290 H_2O
0,2457 Grm. = 0,3703 CO_2 + 0,1462 H_2O.

	Berechnet für $C_{18}H_{34}O_{17}$:	Gefunden:		
C	41,37	41,06	41,18	41,10
H	6,51	6,53	6,41	6,62
O	52,12	52,41	52,41	52,28.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grad	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,7653	15,2415	14,0370	1,2045	3011,3	15,3
2	0,8618	16,2737	14,9182	1,3555	3388,7	16,1
3	0,7508	15,5272	14,3440	1,1832	2958,0	19,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2995,0	3913,5	2042,8	99,99
2	3372,6	3913,4	2042,8	99,99
3	2938,9	3914,3	2043,3	100,02
	Mittel	3913,7	2043,0	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		822,0.	

[1]) Ber. 22, Ref. 759.

V. Polysaccharide.

1. Cellulose: $(C_6H_{10}O_5)_x$. 162x.

Wir verwandten zu unseren Bestimmungen vier verschiedene Präparate:

1 bis 3 schwedisches Filtrirpapier, nach dem Verfahren von Hugo Müller abwechselnd mit Bromwasser und Ammoniak behandelt, bis die ammoniakalische Flüssigkeit ungefärbt blieb.

4 bis 6 schwedisches Filtrirpapier, in Kupferoxyd-Ammoniak gelöst und aus der Lösung durch Chlorwasserstoff gefällt.

7 und 8 gereinigte Baumwolle, mit Aether entfettet.

9 bis 11 mit Salzsäure und Flusssäure behandeltes Filtrirpapier von Schleicher und Schüll, mit Aether entfettet.

Sämmtliche Präparate wurden im lufttrocknen Zustande verbrannt und der Wasser-, resp. Aschengehalt in Abzug gebracht.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz wasserfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9498	15,7886	14,1922	1,5964	3991,0	17,7
2	0,9314	16,2010	14,6288	1,5722	3930,5	17,5
3	0,8961	15,1593	13,6503	1,5090	3772,5	16,6
4	1,1203	16,7804	14,9086	1,8718	4679,5	18,7
5	1,0646	17,0306	15,2469	1,7837	4459,3	18,1
6	1,0598	16,1558	14,3870	1,7688	4422,0	18,7
7	0,9801	17,1361	15,4872	1,6489	4122,3	17,6
8	1,1328	16,6513	14,7502	1,9011	4752,8	19,1
9	1,0202	17,2212	15,5103	1,7109	4277,3	16,6
10	1,0643	16,3277	14,5363	1,7914	4478,5	15,8
11	1,0994	16,0637	14,2166	1,8471	4617,8	16,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3973,3	4183,3	677,7	99,95
2	3913,0	4201,2	680,6	100,38
3	3755,9	4191,4	679,0	100,14
4	4677,0 [1])	4174,8	676,3	99,75
5	4445,7 [2])	4175,9	676,5	99,77
6	4421,2 [3])	4171,7	675,8	99,67
7	4104,7	4188,0	678,5	100,06
8	4745,1 [4])	4188,8	678,6	100,08
9	4270,5 [5])	4185,9	678,1	100,01
10	4462,7	4193,1	679,3	100,18
11	4601,5	4185,4	678,0	100,00
	Mittel	4185,4	678,0	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		231,0.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden folgende Werthe ergeben:

Stohmann und Langbein:	678,0 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode [6]):	671,7 „	99,07
Gottlieb, in Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck [7]):	673,1 „	99,28
Berthelot und Vieille in compr. Sauerstoff [8]):	680,4 „	100,36

2. Stärkemehl: $(C_6H_{10}O_5)_x$. 162 x.

Wir verwandten zu unseren Bestimmungen Kartoffelstärkemehl (1 bis 3) und ausserdem Reisstärkemehl (4 bis 6). Ersteres wurde mit Aether im Soxhlet'schen Extractionsapparate entfettet. Das Reisstärkemehl des Handels enthält immer in Folge seiner Darstellung Alkali, welches durch Behandeln mit sehr verdünnter Salzsäure und Waschen mit kaltem Wasser entfernt wurde. Nach dem Trocknen wurde das Reisstärkemehl ebenfalls vollständig entfettet.

[1]) Für 0,0020 Grm. Russ sind 16,2 cal. in Rechnung gestellt.
[2]) „ 0,0005 „ „ „ 4,5 „ „ „ „
[3]) „ 0,0022 „ „ „ 17,9 „ „ „ „
[4]) „ 0,0014 „ „ „ 11,4 „ „ „ „
[5]) „ 0,0012 „ „ „ 9,8 „ „ „ „
[6]) Dies. Journ. [2] 31, 290. [7]) Das. 28, 418.
[8]) Ann. Chim. [6] 6, 552.

Die Verbrennung geschah im lufttrocknen Zustande unter Abrechnung des Feuchtigkeits- und Aschengehaltes.

Die Bestimmungen ergaben für das Reisstärkemehl einen etwas höheren Werth als für Kartoffelstärkemehl, doch sind die Verschiedenheiten so gering, dass sie nicht in Betracht kommen. Wahrscheinlich beruhen dieselben auf einem ungleichen Feuchtigkeitsgehalt der lufttrocknen Substanz, da die Aufnahme der hygroskopischen Feuchtigkeit mit einem Freiwerden von Wärme verbunden ist. Spätere Untersuchungen werden auf die Ermittelung der Grösse dieses Einflusses gerichtet sein.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz wasserfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9965	15,4479	13,7828	1,6651	4162,8	16,1
2	1,3483	16,3085	14,0548	2,2537	5634,3	16,1
3	1,0428	15,7996	14,0589	1,7407	4351,8	15,1
4	1,1044	15,2429	13,3853	1,8576	4644,0	17,6
5	1,1193	16,2490	14,3684	1,8806	4701,5	18,0
6	1,0433	15,5143	13,7664	1,7479	4369,8	16,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4163,0[1])	4177,6	676,8	99,88
2	5626,3[2])	4172,9	676,0	99,77
3	4348,9[3])	4170,4	675,6	99,71
4	4638,6[4])	4200,1	680,4	100,42
5	4689,2[5])	4189,4	678,6	100,16
6	4365,4[6])	4184,2	677,8	100,04
	Mittel	4182,5	677,5	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		231,5.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden folgende Werthe ergeben:

[1]) Für 0,0020 Grm. Russ sind 16,3 cal. in Rechnung gestellt.
[2]) „ 0,0010 „ „ „ 8,1 „ „ „ „
[3]) „ 0,0015 „ „ „ 12,2 „ „ „ „
[4]) „ 0,0015 „ „ „ 12,2 „ „ „ „
[5]) „ 0,0007 „ „ „ 5,7 „ „ „ „
[6]) „ 0,0015 „ „ „ 12,2 „ „ „ „

Stohmann und Langbein:	677,5 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	667,9 „	98,58
Gibson, desgl.[2]):	675,6 „	99,71
Berthelot und Vieille[3]):	684,9 „	101,09.

3. Dextran: $(C_6H_{10}O_5)_x$. 162x.

Wir verdanken dieses Präparat seinem Entdecker, Hrn. Prof. Scheibler, der uns dasselbe als ganz besonders rein bezeichnete.

Es wurde bei 1 und 2 lufttrocken verbrannt und der Feuchtigkeitsgehalt durch Trocknen bei 140° ermittelt und in Rechnung gestellt. Zu 3 diente ein bei 130° getrocknetes Präparat, welches bei 140° noch 0,23% Wasser abgab. Präparat 4 war wasserfrei und ergab bei 140° keine Gewichtsabnahme mehr.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz wasserfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,7563	15,2885	14,0439	1,2446	3111,5	15,9
2	0,7724	16,0981	14,8184	1,2797	3199,3	14,8
3	0,9019	16,2107	14,7215	1,4892	3723,0	18,1
4	0,8554	15,0849	13,6776	1,4073	3518,3	21,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3107,8[4])	4109,2	665,7	99,92
2	3184,5	4122,8	667,9	100,25
3	3704,9	4107,8	665,5	99,89
4	3515,2[5])	4109,4	665,7	99,92
	Mittel	4112,3	666,2 f. const. Vol. u. const. Dr.	
	Bildungswärme		242,8.	

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 291.
[2]) Storrs Station III Rep. 1891.
[3]) Ann. Chim. [6] **10**, 459.
[4]) Für 0,0015 Grm. Russ sind 12,2 cal. in Rechnung gestellt.
[5]) „ 0,0022 „ „ „ 17,9 „ „ „ „

4. Inulin: $C_{36}H_{62}O_{31}$ (Kiliani). 990.

Käufliches Inulin wurde in siedendem Wasser gelöst, und die Flüssigkeit nach dem Erkalten mit Alkohol versetzt bis zum ersten Eintritt einer Trübung. Die Flüssigkeit, welche längere Zeit der Winterkälte ausgesetzt wurde, schied reichliche Mengen Inulin aus. Letzteres wurde gesammelt, mittelst der Saugpumpe thunlichst von anhängender Flüssigkeit befreit, mit Alkohol gewaschen, dann nochmals in Wasser gelöst und auf gleiche Weise wie vorher zur Abscheidung gebracht.

Das Präparat wurde wie alle übrigen hygroskopischen Substanzen im lufttrocknen Zustande verbrannt, nachdem der Wassergehalt durch Trocknen bei 100° bestimmt war. Der Aschengehalt betrug 0,05 %. Derselbe, ebenso wie der Feuchtigkeitsgehalt, ist in Abzug gebracht.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz wasserfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,8639	14,7086	13,2719	1,4367	3591,8	17,1
2	0,8874	15,5265	14,0534	1,4731	3682,8	18,1
3	0,8809	15,7028	14,2396	1,4632	3658,0	17,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3574,7	4137,8	4096,4	100,10
2	3664,7	4129,7	4088,4	99,91
3	3640,7	4132,9	4091,6	99,99
	Mittel	4133,5	4092,1	f. const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		1230,9.	

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden folgende Werthe ergeben:

Stohmann und Langbein:	4092,1 Cal.	100,00
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode:	4029,3 „	98,47.

B. Alkohole.

1. Aethylenglycol: $C_2H_6O_2$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\ \dot{C}H_2OH\end{matrix}$. 62.

Käufliches Präparat, von uns durch fractionirte Destillation bis zum constanten Siedepunkt von 197° weiter gereinigt.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,0546	15,9712	14,0439	1,9273	4818,3	22,2
2	1,1142	16,2435	14,2085	2,0350	5087,5	22,3
3	1,2755	16,2202	13,8962	2,3240	5810,0	23,0

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4796,1	4547,7	282,0	100,09
2	5065,2	4546,0	281,9	100,05
3	5787,0	4537,0	281,3	99,85
	Mittel	4543,6	281,4	für const. Vol.
			281,7	für const. Druck.
	Bildungswärme		113,3	für const. Druck.

Louguinine[1]) hatte früher durch Verbrennen im Lämpchen, bei gewöhnlichem Druck, für Glycol 283,3 Cal. gefunden. Unsere Zahlen verhalten sich daher wie 100:100,57.

2. Glycerin s. Abhandl. XXII.[2])

3. Erythrit: $C_4H_{10}O_4$ oder $\begin{matrix}CH_2OH\\ (\dot{C}HOH)_2\\ \dot{C}H_2OH\end{matrix}$. 122.

Schön krystallisirtes Präparat von Kahlbaum. Schmelzpunkt 125°. Das Präparat enthielt noch 0,14% Asche, welche in Abzug gebracht wurde. Die folgenden Bestimmungen beziehen sich daher, wie stets, auf aschenfreie Substanz.

[1]) Ann. Chim. [5] 20, 561.
[2]) Dies. Journ. [2] 42, 377.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1141	19,1714	17,3221	1,8493	4623,3	20,1
2	1,0351	18,7603	17,0427	1,7176	4294,0	17,1
3	1,0113	17,1091	15,4290	1,6801	4200,3	18,9
4	1,1931	17,8954	15,9157	1,9797	4949,3	20,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4603,2	4131,7	504,1	99,99
2	4276,9	4131,9	504,1	99,99
3	4181,4	4134,6	504,4	100,06
4	4928,6	4130,9	504,0	99,97
	Mittel	4132,3	504,1	für const. Vol.
			504,4	für const. Druck.
		Bildungswärme	216,6	für const. Druck.

Erythrit ist mehrfach auf seinen Wärmewerth untersucht worden. Beim Vergleich der einzelnen Bestimmungen mit unserer jetzigen Zahl ergiebt sich folgendes:

Stohmann nnd Langbein:	504,4 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	497,1 „	98,55.
Louguinine, Verbrennung in comprim. Sauerst.[2]):	502,0 „	99,52.
Berthelot und Matignon, desgl.[3])	502,6 „	99,64.

4. Pentaerythrit, Tetrahydrooxymethylmethan[4]):

$C_5H_{12}O_4$ oder $C.(CH_2OH)_4$. 136.

Schön krystallisirtes Präparat, welches wir der Güte des Hrn. Prof. Tollens verdanken.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9899	18,0290	16,1009	1,9281	4820,3	22,5
2	1,0612	18,9900	16,9157	2,0743	5185,8	21,2
3	1,0809	18,9061	16,7967	2,1094	5273,5	22,9
4	1,0411	19,3353	17,3007	2,0346	5086,5	21,5

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 292.
[2]) Compt. rend. **108**, 621.
[3]) Ann. Chim. [6] **21**, 410.
[4]) Tollens, Ann. Chem. **265**, 316.

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4797,8	4846,8	659,2	99,75
2	5164,6	4866,7	661,9	100,15
3	5250,6	4857,6	660,6	99,97
4	5065,0	4865,0	661,6	100,12
	Mittel	4859,0	660,8	für const. Vol.
			661,4	für const. Druck.
	Bildungswärme		222,6	für const. Druck.

5. Arabit, normales Pentoxypentan: $C_5H_{12}O_5$ oder

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ (\dot{C}HOH)_3. \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix}$$

152.

Von uns nach dem Verfahren von Kiliani[1]) aus Arabinose dargestellt. Bei der Reduction der Arabinose durch Natriumamalgam ist jedoch zu beachten, dass die Flüssigkeit, welche durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu neutralisiren ist, nie saure Reaction annehme, da bei Gegenwart von freier Säure keine Addition von Wasserstoff erfolgt. Dagegen gelang die Umwandlung der Arabinose in ganz schwach alkalisch gehaltener Flüssigkeit ohne Schwierigkeit. Aus wässrigem Weingeist umkrystallisirt, bildete der Arabit farblose, concentrisch gruppirte Nadeln, deren Schmelzpunkt zwischen 101° und 102° lag.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,8675 N. 0,0106	15,2824	13,8402	1,4422	3605,5	18,1 102,0
2	0,8444 N. 0,0033	15,5874	14,2085	1,3789	3447,3	18,1 31,8
3	0,8215 N. 0,0125	14,5635	13,1832	1,3803	3450,8	17,6 120,4

[1]) Ber. **20**, 1233.

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3485,4	4017,8	610,7	99,83
2	3397,4	4023,5	611,6	99,97
3	3312,8	4032,6	612,9	100,20
	Mittel	4024,6	611,7	für const. Vol.
			612,0	für const. Druck.
		Bildungswärme	272,0	für const. Druck.

6. d-Mannit, normales Hexaoxyhexan: $C_6H_{14}O_6$ oder

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ (\dot{C}HOH)_4. \\ \dot{C}H_2OH \end{matrix} \quad 182.$$

Käuflicher Mannit wurde von uns mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt. Feine Nadeln, welche bei 166° schmolzen.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,2292 N. 0,0210	17,7922	15,7382	2,0540	5135,0	21,0 202,2
2	1,2069 N. 0,0158	17,2482	15,2456	2,0026	5006,5	21,2 152,1
3	1,0813 N. 0,0125	17,8750	16,0912	1,7838	4459,5	20,0 120,3
4	1,0390 N. 0,0185	16,8319	15,0918	1,7401	4350,3	18,1 178,1
5	0,9765 N. 0,00215	18,5316	16,9550	1,5766	3941,5	18,6 20,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4911,8	3995,9	727,2	99,95
2	4833,2	4004,6	728,8	100,17
3	4319,2	3994,4	727,0	99,91
4	4154,1	3998,2	727,7	100,01
5	3902,2	3996,1	727,3	99,96
	Mittel	3997,8	727,6	für const. Vol.
			727,9	für const. Druck.
		Bildungswärme	319,1	für const. Druck.

Anderweitige Bestimmungen zeigten folgende Verhältnisse zu den vorstehenden:

Stohmann und Langbein:	727,9 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	716,9 „	98,49.
Gibson, desgl.[2]):	720,5 „	98,98.
Berthelot und Vieille, in comprim. Sauerst.[3]):	728,5 „	100,08.

7. Dulcit, Melampyrin: $C_6H_{14}O_6$ oder $C_6H_8(OH)_6$. 182.

Präparat von Kahlbaum, von uns aus Wasser umkrystallisirt. Farblose, bei 188° schmelzende Prismen.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,0279 N. 0,0126	18,7781	17,0888	1,6893	4223,3	19,1 121,3
2	1,11965 N. 0,00565	18,7933	16,9820	1,8113	4528,3	19,1 54,4
3	1,0722 N. 0,0037	18,7015	16,9738	1,7277	4319,3	19,6 35,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4082,9	3972,0	722,9	99,90
2	4454,8	3978,7	724,1	100,07
3	4264,1	3976,9	723,8	100,02
	Mittel	3975,9	723,6 für const. Vol.	
			723,9 für const. Druck.	
		Bildungswärme	323,1 für const. Druck.	

Weitere Bestimmungen ergaben zu den unsrigen folgende Verhältnisszahlen:

Stohmann und Langbein:	723,9 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[4]):	711,3 „	98,26.
Berthelot und Vieille[5]):	729,4 „	100,76.

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 292.
[2]) Storrs Stat. III Rep. 1891.
[3]) Ann. Chim. [6] **10**, 456.
[4]) Dies. Journ. [2] **31**, 292.
[5]) Ann. Chim. [6] **10**, 456.

8. Perseït: $C_7H_{16}O_7$ oder $C_7H_9(OH)_7$. 212.

Von Schuchardt bezogenes Präparat, wurde von uns aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildete weisse, glänzende Nadeln, vom Schmelzpunkt 184° (corr.), während der Schmelzpunkt nach Maquenne und E. Fischer[1]) bei 188° liegt. Unser Präparat enthielt noch 0,14 % Unverbrennliches, welches bei der Bestimmung des Wärmewerthes in Rechnung gestellt wurde.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz aschenfrei Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,9557 N. 0,0022	16,1200	14,5948	1,5252	3813,0	16,9 21,2
2	1,0382 N. 0,0040	15,9445	14,2899	1,6546	4136,5	17,1 38,5
3	1,0202 N. 0,0037	16,3959	14,7625	1,6334	4083,5	17,1 35,6
4	1,0244 N. 0,0061	16,8251	15,1803	1,6448	4112,0	18,6 58,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	3774,9	3949,9	837,4	100,19
2	4080,9	3930,7	833,3	99,70
3	4030,8	3950,9	837,6	100,20
4	4034,7	3938,5	835,0	99,90
	Mittel	3942,5	835,8	für const. Vol.
			836,1	für const. Druck.
	Bildungswärme		373,9	für const. Druck.

C. Phenole.

1. Phenol: C_6H_6O oder $C_6H_5 . OH$. 94.

Von Trommsdorff bezogene lose Krystalle wurden fractionirter Destillation unterworfen, wobei der bei weitem grösste Theil bei 179,5° bei einem Barometerstande von 752 Mm. überging. Dieser Antheil wurde zu den Verbrennungen verwandt.

[1]) Ber. 23, 2232.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9949	19,4347	16,3283	3,1064	7766,0	17,1
2	0,9354	19,8471	16,9218	2,9253	7313,3	18,9
3	0,9221	20,2676	17,3905	2,8771	7192,8	18,7
4	1,0924	20,7949	17,3878	3,4071	8517,8	19,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	7748,9	7788,6	732,1	100,02
2	7294,4	7798,2	733,0	100,14
3	7174,1	7780,2	731,3	99,92
4	8498,5	7779,7	731,3	99,91
	Mittel	7786,7	731,9 für const. Vol.	
			732,5 für const. Druck.	
		Bildungswärme	38,5 für const. Druck.	

Ausser dieser liegen folgende Bestimmungen des Wärmewerthes des Phenols vor:

Stohmann und Langbein:	732,5 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[1]):	722,0 „	98,57.
Stohmann, Rodatz u. Herzberg, in Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck[2]):	725,3 „	99,02.
Berthelot und Louguinine, in compr. Sauerst.[3]):	734,9 „	100,33.
Dieselben, desgl.[4]):	735,9 „	100,46.
Berthelot und Vieille, desgl.[5]):	737,1 „	100,70.
Favre und Silbermann, in Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck[6]):	737,1 „	100,70.

2. Brenzcatechin, Ortho-Dioxybenzol: $C_6H_6O_2$ oder

$$C_6H_4\begin{cases}OH\,1.\\OH\,2.\end{cases}$$ 110.

Präparat von Kahlbaum, aus Benzol umkrystallisirt. Glänzende Blättchen. Schmelzpunkt 104°.

[1]) Dies. Journ. [2] **31**, 304.
[2]) Das. **33**, 465.
[3]) Ann. Chim. [6] **13**, 328.
[4]) Das. **13**, 326.
[5]) Das. **10**, 452.
[6]) Das. [3] **34**, 443.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9861	17,3289	14,8662	2,4627	6156,8	19,5
2	1,0355	18,0905	15,5048	2,5857	6464,3	20,1
3	1,0858	17,2118	14,4968	2,7150	6787,5	22,5
4	1,0011	17,5214	15,0193	2,5021	6255,3	21,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6137,3	6223,8	684,6	99,96
2	6444,2	6224,5	684,7	99,97
3	6765,0	6230,4	685,3	100,06
4	6233,4	6226,5	684,9	100,00
	Mittel	6226,3	684,9 für const. Vol.	
			685,2 für const. Druck.	
	Bildungswärme		85,8 für const. Druck.	

Ausser dieser Bestimmung liegt nur noch unsere früher nach der Kaliumchlorat-Methode ausgeführte vor:

Stohmann und Langbein:	685,2 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode:	668,2 „	97,52.

3. Resorcin, Meta-Dioxybenzol: $C_6H_6O_2$ oder

$$C_6H_4\begin{cases}OH\ 1.\\OH\ 3.\end{cases}\qquad 110.$$

Durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigtes Handelspräparat. Tafeln, Schmelzpunkt 112°.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,1135	18,4582	15,6838	2,7744	6936,0	19,9
2	1,1628	16,3297	13,4358	2,8939	7234,8	20,9
3	1,0814	16,0357	13,3388	2,6969	6742,3	18,9
4	1,1311	16,9021	14,0848	2,8173	7043,3	20,5

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6916,1	6211,1	683,2	100,01
2	7213,9	6203,9	682,4	90,89
3	6723,4	6217,3	683,9	100,11
4	7022,8	6208,9	683,0	99,98
	Mittel	6210,3	683,1 für const. Vol.	
			683,4 für const. Druck.	
	Bildungswärme		87,6 für const. Druck.	

Ausser dieser liegt nur noch unsere frühere, nach der Kaliumchlorat-Methode ausgeführte Bestimmung vor:

Stohmann und Langbein: 683,4 Cal. 100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode: 670,8 „ 98,16.

4. Hydrochinon, Para-Dioxybenzol: $C_6H_6O_2$ oder

$$C_6H_4\begin{matrix}OH\ 1.\\OH\ 4.\end{matrix} \qquad 110.$$

Handelspräparat, von uns aus Xylol umkrystallisirt. Blättchen, vom Schmelzpunkt 170°.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,0376	17,6140	15,0317	2,5823	6455,8	22,9
2	1,0225	18,5699	16,0212	2,5487	6371,8	21,7
3	1,1938	18,1250	15,1504	2,9746	7436,5	19,3
4	0,9707	18,3757	15,9554	2,4203	6050,8	19,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6432,9	6199,8	682,0	99,85
2	6350,1	6210,3	683,1	100,02
3	7417,2	6213,1	683,4	100,06
4	6031,7	6213,7	683,5	100,07
	Mittel	6209,2	683,0 für const. Vol.	
			683,3 für const. Druck.	
	Bildungswärme		87,7 für const. Druck.	

Anderweitige Bestimmungen haben folgende Resultate ergeben:

Stohmann und Langbein:	683,3 Cal.	100,00.
Stohmann, Rodatz u. Herzberg, in Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck[1]):	670,1 „	98,07.
Berthelot und Louguinine, in compr. Sauerst.[2]):	685,5 „	100,32.

5. Pyrogallol, Trioxybenzol: $C_6H_6O_3$ oder $C_6H_3(OH)_3$ 1. 2. 3. 126.

Handelspräparat, von uns aus Aether und aus Chloroform umkrystallisirt. Nadeln vom Schmelzpunkt 133° bis 134°.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,0220	18,0912	16,0102	2,0810	5202,5	19,5
2	1,2390	17,3529	14,8266	2,5263	6315,8	21,9
3	1,0564	17,6457	15,4953	2,1504	5376,0	20,5
4	1,0314	17,2731	15,1762	2,0969	5242,3	16,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	5183,0	5071,4	639,0	99,99
2	6293,9	5079,8	640,0	100,15
3	5355,5	5069,6	638,8	99,96
4	5225,4	5066,3	638,4	99,89
	Mittel	5071,8	639,0 f. const. Vol. u. const. Dr.	
	Bildungswärme		132,0.	

Ausser diesen sind folgende Bestimmungen des Wärmewerthes des Pyrogallols ausgeführt:

Stohmann und Langbein:	639,0 Cal.	100,00.
Stohmann, Kaliumchlorat-Methode[3]):	616,3 „	96,45.
Stohmann, Rodatz u. Herzberg, Sauerstoff bei gewöhnlichem Druck[4]):	616,5 „	96,48.
Berthelot und Louguinine, in compr. Sauerst.[5]):	633,3 „	99,11.

6. Quercit, Hexahydro-pentaoxy-Benzol: $C_6H_{12}O_5$ oder $C_6H_7(OH)_5$. 164.

Schöne grosse Krystalle von Schuchardt.

Eine Lösung von 10,0192 Vol.-Proc. lenkte im Rohre

[1]) Dies. Journ. [2] **33**, 467.
[2]) Ann. Chim. [6] **13**, 335.
[3]) Dies. Journ. [2] **31**, 305.
[4]) Das. **33**, 468.
[5]) Ann. Chim. [6] **13**, 337.

von 220,102 Mm. Länge, bei einer Temperatur von 15,5°, die Polarisationsebene um 5,317° ab. Daher $\alpha_D = +24{,}111°$.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ Grad	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,1754	19,3421	17,3127	2,0294	5073,5	16,1
2	1,1202	18,5488	16,6154	1,9334	4833,5	19,1
3	1,2028	18,1547	16,0843	2,0704	5176,0	17,5
4	1,1315	18,7535	16,8075	1,9460	4865,0	16,1

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	5057,4	4302,7	705,6	100,21
2	4814,4	4297,8	704,8	100,10
3	5158,5	4288,7	703,3	99,89
4	4848,9	4285,3	702,8	99,80

Mittel 4293,6 — 704,1 für const. Vol.
704,4 für const. Druck.

Bildungswärme 273,6.

Stohmann und Langbein: 704,4 Cal. 100,00.
Berthelot und Recoura[1]): 710,4 „ 100,85.

7. Inosit, Phaseomannit, wasserfrei.

Hexahydro-hexaoxybenzol: $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_6(OH)_6$. 180.

Ein aus kleinen, glänzenden, schön ausgebildeten Krystallen bestehendes Präparat von Schuchardt wurde durch Trocknen bei 100° vom Krystallwasser befreit.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	0,8045	14,8785	13,6872	1,1913	2978,3	16,7
2	0,8225	15,5794	14,3629	1,2165	3041,3	16,3

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2961,6	3681,3	662,6	100,05
2	3025,0	3677,8	662,0	99,95

Mittel 3679,6 — 662,3 f. const. Vol. u. const. Dr.

Bildungswärme 315,7.

Stohmann und Langbein: 662,3 Cal. 100,00.
Berthelot und Recoura[2]): 666,5 „ 100,63.

[1]) Ann. Chim. [6] 13, 341. [2]) Das. S. 341.

Uebersicht.

		Mol.-Gew.	Verbrennungswärme: const. Volumen pro Grm. cal.	const. Volumen pro G.-M. Cal.	const. Dr. pro G.-M. Cal.	Bildungswärme Cal.
Pentosen:						
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	150	3722,0	558,3	558,3	256,7
Xylose	$C_5H_{10}O_5$	150	3746,0	561,9	561,9	253,1
Rhamnose	$C_6H_{12}O_5$	164	4379,3	718,2	718,5	259,5
Rhamnose, kryst.	$C_6H_{12}O_5 . H_2O$	182	3909,2	711,5	711,8	335,2
Fucose	$C_6H_{12}O_5$	164	4340,9	711,9	712,2	265,8
Hexosen:						
d-Glucose	$C_6H_{12}O_6$	180	3742,6	673,7	673,7	304,3
d-Fructose	$C_6H_{12}O_6$	180	3755,0	675,9	675,9	302,1
Galactose	$C_6H_{12}O_6$	180	3721,5	669,9	669,9	308,1
Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$	180	3714,5	668,6	668,6	309,4
Saccharin	$C_6H_{10}O_5$	162	4055,0	656,9	656,9	252,1
Disaccharide:						
Rohrzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3955,2	1352,7	1352,7	534,3
Milchzucker	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3951,5	1351,4	1351,4	535,6
Milchzucker, kryst.	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$	360	3736,8	1345,2	1345,2	610,8
Maltose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3949,3	1350,7	1350,7	536,2
Maltose, kryst.	$C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O$	360	3721,8	1339,8	1339,8	616,2
Trehalose	$C_{12}H_{22}O_{11}$	342	3947,0	1349,9	1349,9	537,1
Trehalose, kryst.	$C_{12}H_{22}O_{11} . 2H_2O$	378	3550,3	1345,3	1345,3	679,7
Trisaccharide:						
Melitose	$C_{18}H_{32}O_{16}$	504	4020,8	2026,5	2026,5	769,5
Melitose, kryst.	$C_{18}H_{32}O_{16} . 5H_2O$	594	3400,2	2019,7	2019,7	1121,3
Melecitose	$C_{18}H_{34}O_{17}$	522	3913,7	2043,0	2043,0	822,2
Polysaccharide:						
Cellulose	$(C_6H_{10}O_5)x$	162_x	4185,4	678,0	678,0	231,4
Stärkemehl	$(C_6H_{10}O_5)x$	162_x	4182,5	677,5	677,5	231,5
Dextran	$(C_6H_{10}O_5)x$	162_x	4112,3	666,2	666,2	242,5
Inulin	$C_{36}H_{62}O_{31}$	990	4133,5	4092,1	4092,1	1230,5
Alkohole:						
Aethylenglycol	$C_2H_6O_2$	62	4543,6	281,4	281,7	113,3
Glycerin	$C_3H_8O_3$	92	4312,4	396,8	397,1	160,9
Erythrit	$C_4H_{10}O_4$	122	4132,3	504,1	504,4	216,6
Pentaerythrit	$C_5H_{12}O_4$	136	4859,0	660,8	661,4	222,6
Arabit	$C_5H_{12}O_5$	152	4024,6	611,7	612,0	272,0
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	182	3997,8	727,6	727,9	319,1
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	182	3975,9	723,6	723,9	323,1
Perseït	$C_7H_{16}O_7$	212	3942,5	835,8	836,1	373,9
Phenole:						
Phenol	C_6H_6O	94	7786,7	731,9	732,5	38,5
Brenzcatechin	$C_6H_6O_2$	110	6226,3	684,9	685,2	85,4
Resorcin	$C_6H_6O_2$	110	6210,3	683,1	683,4	87,2
Hydrochinon	$C_6H_6O_2$	110	6209,2	683,0	683,3	87,3
Pyrogallol	$C_6H_6O_3$	126	5071,8	639,0	639,0	132,4
Quercit	$C_6H_{12}O_5$	164	4293,6	704,1	704,4	273,8
Inosit	$C_6H_{12}O_6$	180	3679,6	662,3	662,3	315,5

Isomerie.

Die zahlreichen hier vorliegenden isomeren Körper zeigen im Allgemeinen sehr ähnliche Wärmewerthe. So:

Pentosen $C_5H_{10}O_5$:

Arabinose	558,3 Cal.
Xylose	561,9 „

Pentosen $C_6H_{12}O_5$:

Rhamnose	718,5 Cal.
Fucose	712,2 „

Hexosen $C_6H_{12}O_6$:

Aldosen:	Glucose . . .	673,7 Cal.
	Galactose . .	669,9 „
Ketosen:	Fructose . . .	675,9 Cal.
	Sorbinose . .	668,6 „

Disaccharide $C_{12}H_{22}O_{11}$:

Rohrzucker	1352,7 Cal.
Milchzucker	1351,4 „
Maltose	1350,7 „
Trehalose	1349,9 „

Polysaccharide $xC_6H_{10}O_5$:

Cellulose	678,0 Cal.
Stärkemehl	677,5 „

Wenngleich diese Isomeren einander sehr ähnlich sind, so sind doch deutliche Verschiedenheiten vorhanden. Wir müssen uns vorläufig darauf beschränken, dieses nachzuweisen, ohne aber im Stande zu sein, eine Erklärung dafür geben zu können.

Aehnlich nahe stehen sich die Dioxybenzole. Doch waltet hier eine, auch bei anderen isomeren Reihen beobachtete, Regelmässigkeit, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Ortho	Meta	Para
Dioxybenzole	685,2	683,4	683,3
Oxybenzoësäuren	729,5	729,0	725,9
Toluylsäuren	929,4	929,1	927,4
Phtalsäuren	771,6	768,8	770,9.

Von allen diesen Verbindungen haben diejenigen, bei denen die Substituenten in Orthostellung stehen, den höchsten, die Paraverbindungen den geringsten Wärmewerth. Die Metaverbindungen haben einen geringeren Wärmewerth als die Ortho-, aber einen höheren als die Paraverbindungen; nur bei der Metaphtalsäure liegt der Wärmewerth höher als bei der Para-, aber im Einklange mit den übrigen niedriger als bei der Orthophtalsäure.

Dieselben Gesetzmässigkeiten, welche sich hier hinsichtlich des Einflusses der Stellungsisomerie auf den Wärmewerth zeigen, ergeben sich auch in Bezug auf die Affinitätsgrössen, wie aus folgenden Messungen von Ostwald[1]) hervorgeht. Nach denselben ist die Affinitätsconstante K:

	Ortho	Meta	Para
Acetamidobenzoësäure	0,0236	0,0085	0,0052
Acetoxybenzoësäure	0,0333	0,0099	0,0042
Amidobenzolsulfosäure	0,3330	0,0185	0,0581
Brombenzoësäure	0,1450	0,0137	—
Chlorbenzoësäure	0,1320	0,0155	0,0093
Chloroxanilsäure	2,03	—	1,40
Chlorsuccinanilsäure	0,00208	0,00209	0,00209
Cumarsäure	0,00214	—	0,00216
Nitrobenzoësäure	0,616	0,0345	0,0396
Nitrophenylglycolsäure	0,158	—	0,153
Nitrosalicylsäure	1,57	—	0,89
Oxybenzoësäure	0,102	0,0087	0,00286
Phtalsäure	0,121	0,0287	—
Succintoluidsäure	0,00208	—	0,00193
Toluidinsulfosäure	0,0750	0,0357	0,0777
Toluylsäure	0,0120	0,00514	0,0515

Lässt man die Chlorsuccinanilsäure und die Cumarsäure, bei denen die Affinitätsconstante so gering ist, dass Verschiedenheiten kaum noch messbar sind, ausser Betracht, so stellt sich dieselbe Gesetzmässigkeit heraus: die Orthoverbindungen haben die grösste, die Paraverbindungen die geringste Affinitätsgrösse, die der Metaverbindungen liegt ausnahmslos niedriger als die der Orthoverbindungen, dagegen meist höher als die der Paraverbindungen. Bei den Paraverbindungen bildet nur die Toluidinsulfosäure eine Ausnahme von der allgemeinen Regel. Ostwald sagt selbst von der betreffenden Messung: „Dies Ergebniss ist mir ein Räthsel, welches ich nicht zu lösen vermag.“

Da die Messungen des Leitungsvermögens den Gehalt der Verbindungen an chemischer Energie ausdrücken, und da die Bestimmungen des Wärmewerthes bei isomeren Verbindungen im Einklange stehen mit den Resultaten, welche sich aus dem Leitungsvermögen ergeben, wie wir schon früher[2]) nachgewiesen haben, und wie in weiteren Mittheilungen noch vielfach gezeigt werden wird, so ergeben die Bestimmungen des Wärme-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 170.

[2]) Dies. Journ. [2] **40**, 358.

werthes nicht allein den Gesammtenergiegehalt der Verbindungen, sondern sie gestatten auch Schlüsse auf die grössere oder geringere chemische Energie zu machen.

Ganz gleiche Regelmässigkeiten, wie hier für die Wärmewerthe und für das Leitungsvermögen nachgewiesen sind, haben sich bei den Untersuchungen von Neubeck[1]) und von Feitler[2]) für die Grösse des Molekular-Volumens stellungsisomerer Körper ergeben. Nur liegen hier die Abweichungen in umgekehrter Richtung. Daraus folgt: die auf gleiches Molekular-Volum bezogenen Wärmewerthe sind bei stellungsisomeren Körpern gleich, und ferner: die Differenz der Molekular-Wärmewerthe ist ein directes Maass für den bei der Volumänderung zur Geltung kommenden Energie-Aufwand.

Vergleichung der Gruppen der Kohlehydrate.

In der Gruppe der Hexosen, ebenso wie in der Gruppe der Saccharide, haben die einzelnen Glieder, und in der Gruppe der Polysaccharide Cellulose und Stärkemehl, so nahe übereinstimmende Wärmewerthe, dass zu einem Vergleiche dieser Gruppen Mittelwerthe für jede derselben abgeleitet werden können. Man erhält so für die

Hexosen	$C_6H_{12}O_6$ . . .	672,0 Cal.
Disaccharide	$C_{12}H_{22}O_{11}$ . . .	1351,2 „
Polysaccharide	$xC_6H_{10}O_5$ . . .	677,75 „

Berechnet man diese auf gleichen Kohlenstoffgehalt, so ergiebt sich:

Hexosen	$C_{36}H_{72}O_{36}$ . . .	4032,0 Cal.
Disaccharide	$C_{36}H_{66}O_{33}$ . . .	4053,6 „
Polysaccharide	$C_{36}H_{60}O_{30}$ . . .	4066,5 „

Hiernach ist der Wärmewerth der Kohlehydrate um so höher, je geringer die Zahl der Wasserstoff- und Sauerstoffatome. Diese Erscheinung beruht jedoch auf keiner bestimmten Gesetzmässigkeit, denn die übrigen hierher gehörenden Körper fügen sich der Regel nicht. Auf gleichen Kohlenstoffgehalt bezogen, ergeben sich folgende Werthe:

Melecitose	$C_{36}H_{68}O_{34}$ . . .	4086,0 Cal.
Melitose	$C_{36}H_{64}O_{32}$ . . .	4053,0 „
Inulin	$C_{36}H_{62}O_{31}$ . . .	4092,1 „
Dextran	$C_{36}H_{60}O_{30}$ . . .	3997,2 „
Saccharin	$C_{36}H_{60}O_{30}$ . . .	3941,4 „

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 1, 666. [2]) Das. 4, 81.

Die empirische Zusammensetzung kann daher keinen Maassstab für den Wärmewerth dieser Körper geben.

Wärmetönung bei Bindung von Krystallwasser.

Der Wärmewerth der Zuckerarten im wasserfreien Zustande ist ausnahmslos höher als der Wärmewerth derselben Zuckerarten im krystallisirten Zustande. Der Vorgang der Bindung des Krystallwassers ist exotherm:

Rhamnose:

$$\underset{718,5}{C_6H_{12}O_5} + H_2O = \underset{711,8}{C_6H_{12}O_5 . H_2O} \ldots\ldots + 6{,}7 \text{ Cal.}$$

Milchzucker:

$$\underset{1351,4}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{1345,2}{C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O} \ldots\ldots + 6{,}2 \text{ Cal.}$$

Maltose:

$$\underset{1350,7}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{1339,8}{C_{12}H_{22}O_{11} . H_2O} \ldots\ldots + 10{,}9 \text{ Cal.}$$

Trehalose:

$$\underset{1349,9}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 2H_2O = \underset{1345,3}{C_{12}H_{22}O_{11} . 2H_2O} \ldots\ldots + 4{,}6 \text{ Cal.}$$

Melitose:

$$\underset{2026,5}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 5H_2O = \underset{2019,7}{C_{18}H_{32}O_{16} . 5H_2O} \ldots\ldots + 6{,}8 \text{ Cal.}$$

Gleiches Verhalten ist früher beim Kreatin[1]) beobachtet worden:

Kreatin, wasserfrei	$C_4H_9N_3O_2$ . . . 560,0	6,7 Cal.
Kreatin, krystallisirt	$C_4H_9N_3O_2 . H_2O$. 553,3	

Die Bindung des Krystallwassers ist daher immer mit Wärmeentwickelung verbunden. Der dabei stattfindende Wärmeverlust ist aber nicht proportional der Menge des aufgenommenen Wassers, sondern ist bei den Zuckerarten, welche 1 Mol. Wasser aufnehmen, ebenso gross wie bei denen, welche im krystallisirten Zustande 2 und 5 Mol. Wasser enthalten.

Wärmetönung hydrolytischer Vorgänge.

Unser reiches Material gestattet uns, die hydrolytischen Vorgänge, seien dieselben durch Fermentwirkung, seien sie durch Säurewirkung bedingt, genauer zu studiren als dieses bislang möglich war.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 380.

a) Spaltung von Rohrzucker in Glucose und Fructose:

$$\underset{1352,7}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} + \underset{675,9}{C_6H_{12}O_6} + 3{,}1 \text{ Cal.}$$

b) Spaltung von Milchzucker in Glucose und Galactose:

$$\underset{1351,4}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} + \underset{669,9}{C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots + 7{,}8 \text{ Cal.}$$

c) Spaltung von Maltose in 2 Mol. Glucose:

$$\underset{1350,7}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{2 \times 673,7}{2C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 3{,}3 \text{ Cal.}$$

d) Spaltung von Trehalose in 2 Mol. Glucose:

$$\underset{1349,9}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{2 \times 673,7}{2C_6H_{22}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 2{,}5 \text{ Cal.}$$

e) Spaltung von Melitose in Glucose, Fructose und Galactose:

$$\underset{2026,0}{C_{18}H_{32}O_{16}} + 2H_2O = \underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} + \underset{675,9}{C_6H_{12}O_6} + \underset{669,9}{C_6H_{12}O_6} + 6{,}5 \text{ Cal.}$$

f) Spaltung von Melecitose in 3 Mol. Glucose:

$$\underset{2043,0}{C_{18}H_{34}O_{17}} + H_2O = \underset{3 \times 673,7}{3C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 21{,}9 \text{ Cal.}$$

g) Spaltung von Stärkemehl in Glucose:

$$\underset{677,5x}{C_6H_{10}O_5} + xH_2O = \underset{673,7x}{xC_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 3{,}8x.$$

h) Spaltung von Cellulose in Glucose:

$$\underset{678,0x}{xC_6H_{10}O_5} + xH_2O = \underset{673,7x}{xC_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 4{,}3x.$$

i) Spaltung von Inulin in Fructose:

$$\underset{4092,1}{C_{36}H_{62}O_{31}} + 5H_2O = \underset{675,9 \times 6}{6C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots + 36{,}7$$

k) Spaltung von Dextran in Glucose:

$$\underset{666,2}{xC_6H_{10}O_5} + xH_2O = \underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots - 7{,}5.$$

Alle diese Processe, mit Ausnahme des letzten, verlaufen daher exotherm, unter Freiwerden von Wärme, und dieses steht in vollem Einklange mit allen bislang studirten Vorgängen der Anhydridbildung, welche immer endotherm, d. h. unter Aufspeicherung von Energie erfolgt. Da die hier in Betracht kommenden Körper sämmtlich Anhydride sind, so muss die Umwandlung der Anhydridform unter Freiwerden von Wärme erfolgen.

Ob dem Dextran eine Ausnahmestellung zukommt, mag dahingestellt sein. Wahrscheinlicher ist, dass das untersuchte Präparat nicht absolut rein gewesen, und dass der niedrige Wärmewerth desselben auf eine geringe Menge irgend einer

Verunreinigung, die ja bei Körpern von der Beschaffenheit der Gummiarten so unendlich schwer zu beseitigen ist, zurückzuführen ist. Es muss jedoch bemerkt werden, dass das dem Dextran nahestehende Dextrin ein gleiches Verhalten zeigt. Nach Messungen von Berthelot und Vieille[1]) ist der Wärmewerth des Dextrins 667,2 Cal. Es ist demnach:

Spaltung des Dextrins in Glucose:

$$\underset{667,9}{x C_6H_{10}O_5} + x H_2O = \underset{673,7}{x C_6H_{12}O_6} \ldots - x5,8 \text{ Cal.}$$

Ein interessantes Verhalten zeigt die Umwandlung der Zuckerarten in Saccharin. Lässt man Glucose oder Fructose längere Zeit mit Kalkmilch in Berührung, so entsteht das Calciumsalz der Saccharinsäure oder der Tetraoxycapronsäure, $C_6H_{12}O_6$, unter einfacher Umlagerung der Atome. Die Saccharinsäure ist im höchsten Grade unbeständig, sie geht bei der Abscheidung aus ihren Salzen, unter Abspaltung von Wasser, in ihr Lacton, das Saccharin $C_6H_{10}O_5$ über. Ihr Wärmewerth ist aus diesem Grunde nicht bestimmbar.

Der Wärmewerth des Saccharins ist 656,9. Der Process seiner Bildung aus Glucose verläuft nach der Gleichung:

$$\underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} - H_2O = \underset{656,9}{C_6H_{10}O_5} + 16,8 \text{ Cal.}$$

Während daher eine Anlagerung von Wasser bei allen hydrolytischen Processen, bei der Aufnahme von Krystallwasser, bei der Hydratbildung, mit einem Freiwerden von Wärme verbunden ist, findet hier dasselbe bei einer Abspaltung der Elemente des Wassers statt. Mit dieser Umlagerung der Atome verliert das Saccharin zugleich völlig den Charakter der Kohlehydrate. Von dem isomeren Stärkemehl unterscheidet es sich durch einen Mindergehalt von 20,6 Cal.; es ist nicht gährungsfähig, es erleidet keine hydrolytische Umwandlung, es wird durch Salzsäure nicht in Lävulinsäure verwandelt.

Wärmetönung bei der Umwandlung der Zuckerarten in Alkohole. Hydrirung der Aldehyde und Ketone.

Von den Hexosen sind Glucose und Galactose Aldehyde oder Aldosen, dahin gehört von den Pentosen auch sicher

[1]) Ann. Chim. [6] **10**, 461.

Arabinose. Glucose geht durch Addition von H_2 über in Mannit, Galactose liefert bei der Hydrirung Dulcit, Arabinose Arabit. Fructose ist die Ketose des Mannits. Sorbinose, welche wenig untersucht ist, gilt ebenfalls als eine Ketose, sie unterscheidet sich aber chemisch in mancher Beziehung von der Fructose, ferner durch die Unfähigkeit, Gährung zu erleiden; thermisch ist sie von der Fructose verhältnissmässig weit abstehend.

Es unterscheiden sich die Verbrennungswärmen der betreffenden Aldosen von den zugehörenden Alkoholen um folgende Beträge:

Glucose	$C_6H_{12}O_6$	673,7	54,2 Cal.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	727,9	
Galactose	$C_6H_{12}O_6$	669,9	54,0 Cal.
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$	723,9	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$	558,3	53,7 Cal.
Arabit	$C_5H_{12}O_5$	612,0	

Der gleiche Unterschied findet sich bei anderen Aldehyden:

Benzaldehyd	C_7H_6O	841,7	53,1 Cal.
Benzylalkohol	C_7H_8O	894,8	

Aehnliche Beziehungen zeigen sich bei den Ketosen und sonstigen Ketonen:

Fructose	$C_6H_{12}O_6$	675,9	52,0 Cal.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	727,9	
Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$	668,6	59,3 Cal. (?)
Mannit	$C_6H_{14}O_6$	727,9	
Rechts-Campher	$C_{10}H_{16}O$	1414,3	51,7 Cal.
Borneol	$C_{10}H_{18}O$	1466,0	

Der Wärmezuwachs, welchen die Aldehyde und Ketone beim Uebergange in die entsprechenden Alkohole erfahren, ist daher wesentlich gleich.

Der Process ist stets exotherm nach folgenden Bildungsgleichungen:

a) Bildung des Mannits aus Glucose:

$$\underset{673,7}{C_6H_{12}O_6} + \underset{69}{H_2} = \underset{727,9}{C_6H_{14}O_6} \ldots\ldots +14,8 \text{ Cal.}$$

b) Bildung des Dulcits aus Galactose:

$$\underset{669,9}{C_6H_{12}O_6} + \underset{69}{H_2} = \underset{723,9}{C_6H_{14}O_6} \ldots\ldots +15,0 \text{ Cal.}$$

c) Bildung des Arabits aus Arabinose:

$$\underset{558,3}{C_5H_{10}O_5} + \underset{69}{H_2} = \underset{612,0}{C_5H_{12}O_5} \ldots\ldots +15{,}3 \text{ Cal.}$$

d) Bildung des Benzylalkohols aus Benzaldehyd:

$$\underset{841,7}{C_7H_6O} + \underset{69}{H_2} = \underset{894,8}{C_7H_8O} \ldots\ldots\ldots +15{,}9 \text{ Cal.}$$

e) Bildung des Mannits aus Fructose:

$$\underset{675,9}{C_6H_{12}O_6} + \underset{69}{H_2} = \underset{727,9}{C_6H_{14}O_6} \ldots\ldots +17{,}0 \text{ Cal.}$$

f) Bildung des Mannits aus Sorbinose:

$$\underset{668,6}{C_6H_{12}O_6} + \underset{69}{H_2} = \underset{727,9}{C_6H_{14}O_6} \ldots\ldots + 9{,}7 \text{ Cal. (?)}$$

g) Bildung des Borneols aus Rechts-Campher:

$$\underset{1414,3}{C_{10}H_{16}O} + \underset{69}{H_2} = \underset{1466,0}{C_{10}H_{18}O} \ldots\ldots +17{,}3 \text{ Cal.}$$

h) Bildung des Borneols aus Links-Campher nach Louguinine:

$$\underset{1416,0}{C_{10}H_{16}O} + \underset{69}{H_2} = \underset{1469,8}{C_{10}H_{18}O} \ldots\ldots +15{,}2 \text{ Cal.}$$

Diese Wärmetönungen sind identisch mit den Hydrirungsvorgängen, welche stattfinden, wenn zwei durch einfache Bindung vereinte Kohlenstoffatome, durch Anlagerung von einem Wasserstoffatom an je eines der Kohlenstoffatome, aus dieser Bindung gelöst werden, wie wir in Abhandlung XXIII[1]) für die Vorgänge bei der Sprengung des Hexahydrobenzolkernes und dem Uebergange zu offenen Ketten, für den Vorgang bei der Spaltung von 1 Mol. einer gesättigten zweibasischen Säure in 2 Mol. einbasischer Säuren der aliphatischen Reihe nachgewiesen haben, und wie von Horstmann für die gasigen Kohlenwasserstoffe der Methanreihe gezeigt worden ist. Oder schematisch:

Die drei Processe:

$$O = \dot{C}H + H_2 = \dot{C}H_2OH \quad \ldots \text{ I.}$$

$$O = \dot{\dot{C}} + H_2 = \dot{C}HOH \quad \ldots \text{ II.}$$

$$\begin{matrix}\dot{C}H_2\\ \dot{C}H_2\end{matrix} + H_2 = \begin{matrix}\dot{C}H_3\\ \dot{C}H_3\end{matrix} \quad \ldots \text{ III.}$$

verlaufen thermisch gleichwerthig und sind mit einem Energiezuwachse von 54 bis 55 Cal. in dem entstehenden Producte und

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 14.

einem Energieverluste von 14 bis 15 Cal. aus den in Reaction tretenden Stoffen verbunden.

Wärmetönung bei der Methylirung.

Rhamnose ist eine Methylpentose. Sie unterscheidet sich von den beiden untersuchten Pentosen folgendermassen:

Rhamnose	718,5 Cal.	156,6 Cal.
Xylose	561,9 „	
Rhamnose	718,5 Cal.	160,2 Cal.
Arabinose	558,3 „	

Da homologe Verbindungen meist durch Aufnahme einer CH_2-Gruppe, oder, was dasselbe ist, durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch eine Methylgruppe, einen Wärmezuwachs von 156,6 Cal. erfahren, während eine Vermehrung des Wärmewerthes um 160,2 Cal. bei festen Körpern noch niemals beobachtet worden ist, so wird durch dieses thermische Verhalten sehr wahrscheinlich gemacht, dass die Rhamnose die Methylverbindung der Xylose ist.

Vergleicht man andererseits Fucose mit den beiden Pentosen, so ergiebt sich auf gleiche Weise die Zusammengehörigkeit derselben mit der Arabinose:

Fucose	712,2 Cal.	153,9 Cal.
Arabinose	558,3 „	
Fucose	712,2 Cal.	150,3 Cal.
Xylose	561,9 „	

Der Energiewerth von 153,9 Cal. für CH_2 kommt vor, während er nie auf 150,3 Cal. herabgeht.

Von den hier in Betracht kommenden Körpern unterscheiden sich noch Erythrit und Pentaerythrit um ein Mehr von CH_2, thermisch um:

Erythrit	$C_4H_{10}O_4$ . . .	504,4	157,0 Cal.
Pentaerythrit	$C_5H_{12}O_4$ . . .	661,4	

Nach seinem thermischen Verhalten könnte daher Pentaerythrit ein Methylerythrit sein, doch stimmt dieses nicht mit dem von Tollens beobachteten chemischen Verhalten. Wir werden auf die Bildung des Erythrits unten zurückkommen.

Wärmetönung bei der Bildung der Alkohole und Phenole aus den Kohlenwasserstoffen.

Die Alkohole und Phenole unterscheiden sich von den zugehörigen Kohlenwasserstoffen dadurch, dass sie an Stelle von einem oder mehreren Wasserstoffatomen eine oder mehrere Hydroxylgruppen enthalten. Die bei der Bildung dieser Verbindungen eintretende Wärmetönung lässt sich durch unmittelbaren Vergleich der Verbrennungswärme beider Körperreihen ermitteln. Nun sind zwar die Verbrennungswärmen der Kohlenwasserstoffe der Methanreihe für die Anfangsglieder im Gaszustande, für einige der höheren Glieder für den flüssigen Zustand bekannt, während es sich hier meist um Vergleichung mit festen Körpern handelt. Bei einer früheren Gelegenheit[1]) haben wir schon, nach Analogie ähnlicher Beziehungen, die Schmelz- und Verdampfungswärme des Methans zu 2,1 Cal. berechnet. Darnach würde der Wärmewerth des festen Methans 209,8 Cal. sein. Auf ganz anderem Wege kommt Thomsen[2]) zu dem Werthe 209,9 Cal. Nehmen wir den Wärmezuwachs in den homologen Reihen für je CH_2 zu 156,6 Cal., so erhalten wir folgende Wärmewerthe für die festen Kohlenwasserstoffe:

Methan . . .	CH_4 . . .	209,8 Cal.
Aethan . . .	C_2H_6 . . .	366,4 „
Propan . . .	C_3H_8 . . .	523,0 „
Butan . . .	C_4H_{10} . . .	679,6 „
Pentan . . .	C_5H_{12} . . .	836,2 „
Hexan . . .	C_6H_{14} . . .	992,8 „
Heptan . . .	C_7H_{16} . . .	1149,4 „
⋮		
Hexadekan . .	$C_{16}H_{34}$ . . .	2558,8 „

Nach einer von uns ausgeführten, noch nicht veröffentlichten Bestimmung beträgt der Wärmewerth des festen Hexadekans 2559,7 Cal. Der des flüssigen Hexans ist von uns früher[3]) zu 991,2 Cal. ermittelt worden und für Heptan haben wir[4]) auf ganz anderem Wege den Wärmewerth zu

---

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 255.
[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **7**, 63.
[3]) Dies. Journ. [2] **43**, 9. [4]) Das. S. 17.

1147,9 Cal. berechnet. Bei dieser Uebereinstimmung können wir die oben ermittelten Werthe unseren Berechnungen der Wärmetönungen zu Grunde legen.

Für die Oxybenzole gilt festes Benzol mit 777,3 Cal. als Ausgangspunkt; für die Oxyhexahydrobenzole das Hexahydrobenzol mit dem Wärmewerthe 939,1 Cal.

Aethan zum Aethylenglycol:

$$\underset{366,4}{C_2H_6} + O_2 = \underset{281,7}{C_2H_4(OH)_2} \ldots\ldots +42,3 \text{ Cal.} \times 2$$

Propan zum Glycerin:

$$\underset{523,0}{C_3H_8} + O_3 = \underset{397,1}{C_3H_5(OH)_3} \ldots\ldots +42,0 \text{ Cal.} \times 3$$

Butan zum Erythrit:

$$\underset{679,6}{C_4H_{10}} + O_4 = \underset{504,4}{C_4H_6(OH)_4} \ldots\ldots +43,8 \text{ Cal.} \times 4$$

Pentan zum Arabit:

$$\underset{836,2}{C_5H_{12}} + O_5 = \underset{612,0}{C_5H_7(OH)_5} \ldots\ldots +44,8 \text{ Cal.} \times 5$$

Hexan zum Mannit:

$$\underset{992,8}{C_6H_{14}} + O_6 = \underset{727,9}{C_6H_8(OH)_6} \ldots\ldots +44,2 \text{ Cal.} \times 6$$

Hexan zum Dulcit:

$$\underset{992,8}{C_6H_{14}} + O_6 = \underset{723,9}{C_6H_8(OH)_6} \ldots\ldots +44,8 \text{ Cal.} \times 6$$

Heptan zum Perseït:

$$\underset{1149,4}{C_7H_{16}} + O_7 = \underset{836,1}{C_7H_9(OH)_7} \ldots\ldots +44,8 \text{ Cal.} \times 7$$

Benzol zum Phenol:

$$\underset{777,3}{C_6H_6} + O = \underset{732,5}{C_6H_5(OH)} \ldots\ldots +44,8 \text{ Cal.}$$

Benzol zum Brenzcatechin:

$$\underset{777,3}{C_6H_6} + O_2 = \underset{685,2}{C_6H_4(OH)_2} \ldots\ldots +46,0 \text{ Cal.} \times 2$$

Benzol zum Resorcin:

$$\underset{777,3}{C_6H_6} + O_2 = \underset{683,4}{C_6H_4(OH)_2} \ldots\ldots +46,9 \text{ Cal.} \times 2$$

Benzol zum Hydrochinon:

$$\underset{777,3}{C_6H_6} + O_2 = \underset{683,3}{C_6H_4(OH)_2} \ldots\ldots +47,0 \text{ Cal.} \times 2$$

Benzol zum Pyrogallol:

$$\underset{777,3}{C_6H_6} + O_3 = \underset{639,0}{C_6H_3(OH)_3} \ldots\ldots +46,1 \text{ Cal.} \times 3$$

Hexahydrobenzol zum Quercit:

$$\underset{939,1}{C_6H_{12}} + O_5 = \underset{704,4}{C_6H_7(OH)_5} \ldots\ldots +46{,}9 \text{ Cal.} \times 5$$

Hexahydrobenzol zum Inosit:

$$\underset{939,1}{C_6H_{12}} + O_6 = \underset{662,3}{C_6H_6(OH)_6} \ldots\ldots +46{,}1 \text{ Cal.} \times 6$$

Der Durchschnitt der 14 Beobachtungen ergiebt, dass der Wärmewerth eines Alkohols um x44,7 Cal. tiefer liegt, als der des zugehörenden Kohlenwasserstoffes, oder dass der Wärmewerth beim Ersatze eines Wasserstoffatomes durch eine Hydroxylgruppe um 44,7 Cal. erniedrigt wird.

Die gleiche Wärmetönung, wie hier, tritt auch beim Uebergange von Säuren in Oxysäuren ein. Wir haben nach Früherem:

Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	42,4 Cal.
Salicylsäure	$C_7H_6O_3$ . . .	729,5	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	42,7 Cal.
Metaoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$ . . .	729,0	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	45,8 Cal.
Paraoxybenzoësäure	$C_7H_6O_3$ . . .	725,9	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	47,4 Cal. × 2
β-Resorcylsäure	$C_7H_6O_4$ . . .	676,9	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	45,9 Cal. × 3
Gallussäure	$C_7H_6O_3$ . . .	634,1	
Benzoësäure	$C_7H_6O_2$ . . .	771,7	46,0 Cal. × 3
Pyrogallolcarbonsäure	$C_7H_6O_5$ . . .	633,7	
Essigsäure (fest)	$C_2H_4O_2$ . . .	206,2	39,5 Cal.
Glycolsäure	$C_2H_4O_3$ . . .	166,7	
Tricarballylsäure	$C_6H_8O_6$ . . .	516,3	41,7 Cal.
Citronensäure	$C_6H_8O_7$ . . .	474,6	
Phenylessigsäure	$C_8H_8O_2$ . . .	933,1	42,3 Cal.
Phenylglycolsäure	$C_8H_8O_3$ . . .	890,8	

Die oben aufgestellte Zahl 44,7 Cal. kann selbstverständlich nur als ein Näherungswerth, dessen Grenzen innerhalb der Werthe von 39,5 und 47,0 Cal. liegen, betrachtet werden.

Wärmetönung beim Uebergange der einzelnen Glieder der Alkoholreihe.

Die mehrsäurigen Alkohole bilden eine homologe Reihe, deren einzelne Glieder sich durch Addition der CH . OH-Gruppe von einander unterscheiden. Man kann sich daher die Bildung der höheren Glieder der Reihe auch so vorstellen, dass zunächst die Substitution eines Wasserstoffes durch eine CH_3-Gruppe und dann eine Hydroxylirung des Methyls erfolge:

$$\underset{\cdot}{C}H_2 . OH \qquad \begin{array}{c} CH_3 \\ \cdot \\ \underset{\cdot}{C}H . OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} CH_2OH \\ \cdot \\ \underset{\cdot}{C}H . OH \end{array} .$$

Thermisch bedingt der Eintritt einer Methylgruppe an Stelle eines Wasserstoffatomes einen Wärmezuwachs von 156,6 Cal., während der Ersatz eines Wasserstoffatomes durch eine Hydroxylgruppe einen Wärmeverlust von durchschnittlich 44,7 Cal. verursacht. Es werden daher die einzelnen Glieder der Alkoholreihe sich durchschnittlich um 156,6—44,7 = 111,9 Cal. von einander unterscheiden. Da aber, wie oben gezeigt ist, der Werth 44,7 innerhalb der Grenzen von 39,5 und 47 Cal. schwanken kann, so sind auch hier Schwankungen von 156,6 —39,5 = 117,1 Cal. bis zu 156,6—47 = 109,6 Cal. zu erwarten.

Wie weit dieses zutrifft, zeigt folgende Zusammenstellung:

Glycol	$C_2H_6O_2$ . . .	281,7	115,4 Cal.
Glycerin	$C_3H_8O_3$ . . .	397,1	
Erythrit	$C_4H_{10}O_4$ . . .	504,4	107,6 Cal.
Arabit	$C_5H_{12}O_5$ . . .	612,0	111,9 Cal.
Dulcit	$C_6H_{14}O_6$ . . .	723,9	112,2 Cal.
Perseït	$C_7H_{16}O_7$ . . .	836,1	
Arabit	$C_5H_{12}O_5$ . . .	612,0	115,9 Cal.
Mannit	$C_6H_{14}O_6$ . . .	727,9	108,2 Cal.
Perseït	$C_7H_{16}O_7$ . . .	836,1	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	558,3	115,4 Cal.
Glucose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	673,7	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	558,3	117,6 Cal.
Fructose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	675,9	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	558,3	111,6 Cal.
Galactose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	669,9	
Arabinose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	558,3	110,3 Cal.
Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	668,6	

Xylose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	561,9	111,8 Cal.
Glucose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	673,7	
Xylose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	561,9	114,0 Cal.
Fructose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	675,9	
Xylose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	561,9	108,0 Cal.
Galactose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	669,9	
Xylose	$C_5H_{10}O_5$ . . .	561,9	106,7 Cal.
Sorbinose	$C_6H_{12}O_6$ . . .	668,6	

Die Wärmetönungen liegen daher sämmtlich in den vorhergesehenen Grenzen.

Behalten wir den Mittelwerth 111,9 Cal. für den Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Carbinolgruppe CH_2OH bei und substituiren wir nach einander die vier Wasserstoffatome des fest gedachten Methans, so kommen wir zu folgender Reihe:

CH_4 (fest) . . . . . 209,8 Cal.

$CH_3 . CH_2OH$ Aethylalkohol (fest) 321,7 Cal., gefunden 324,5 Cal. Alkohol, flüssig.

$CH_2(CH_2OH)_2$ Propylenglycol (fest) 433,6 Cal., gefunden 438,3 Cal. = Aethylenglycol + 156,6 Cal.

$CH(CH_2OH)_3$ . . . . . 545,5 Cal.

$C(CH_2OH)_4$ Pentaerythrit . . . 657,4 Cal., gefunden 661,4 Cal.

Auf gleiche Weise vom flüssigen Benzol ausgehend:

C_6H_6 (flüssig) . . . . . 779,8 Cal.

$C_6H_5(CH_2OH)$ Benzylalkohol . . 891,7 Cal., gefunden 895,3 Cal.

Schlusswort.

Ein Hauptzweck, welcher mich zur Inangriffnahme der vorstehenden Arbeit veranlasste, war die Controllirung der früher nach der Kaliumchlorat-Methode gewonnenen Werthe, wie dieses für die Fette und für die Eiweissstoffe in den in Abhandlung XXII[1]) und XXV[2]) niedergelegten Untersuchungen geschehen ist. Es hat sich hier dasselbe ergeben wie dort. Sämmtliche Beobachtungen zeigen kleine Abweichungen, welche sämmtlich in einer Richtung liegen und welche im Allgemeinen die Grösse von 2% des Gesammtwerthes nicht übersteigen. Aus der stets gleichen Richtung, in welcher die Abweichungen auftreten, und aus der fast gleichen Grösse,

[1]) Dies. Journ. [2] **42**, 361. [2]) Das. **44**, 336.

in welcher sie sich geltend machen, folgt aber, dass wir früher nicht mit einer an sich unbrauchbaren Methode gearbeitet haben, sondern dass die bei allen Berechnungen benutzte Constante nicht ganz richtig bestimmt war. Ueber die damals vorhandene Schwierigkeit der richtigen Ermittelung der Constante habe ich mich früher ausgesprochen[1]). Ich halte daher das, was dort gesagt ist, auch meine Prioritätsansprüche für die Ermittelung des Wärmewerthes der für die Physiologie der Ernährung so wichtigen Kohlehydrate und verwandten Körper, voll und ganz aufrecht. Meine Untersuchung der Bestandtheile der Nahrungsstoffe nahmen ihren Anfang im Jahre 1877, zu einer Zeit, wo Niemand mit diesem Gegenstande sich beschäftigte, und wo Niemand mit diesem Gegenstande sich beschäftigen konnte, da keine Methode bekannt war, nach welcher hätte gearbeitet werden können. Nach jahrelanger Arbeit ist es mir gelungen, die Methode so auszubilden, dass damit Resultate erlangt sind, die so wenig von den jetzt gewonnenen abweichen, dass sie, wenn sie auch mit den jetzigen Hülfsmitteln der Wissenschaft nicht verbessert worden wären, ihrem Zwecke, der Erforschung des Kraftumsatzes des Thierkörpers, genügt hätten. Können wir letzteren mit einer Genauigkeit von 2% verfolgen, so ist damit ein Fortschritt gemacht, dessen Bedeutung zu schätzen ich Anderen überlassen will.

Wie weit die Abweichungen der beiden Methoden gehen, ist bei den Untersuchungen der einzelnen Stoffe gezeigt. Von 17 vergleichenden Untersuchungen ergaben sich, wenn man den jetzt gefundenen Werth = 100 setzt, folgende Verschiedenheiten:

in	1	Falle	96,45	
„	3	Fällen	97,52	bis 97,75
„	11	„	98,0	bis 98,99
„	2	„	99,07	bis 99,28

mit einer mittleren Verhältnisszahl von 98,227.

Unter Benutzung dieser Verhältnisszahl lassen sich die früher nach der Kaliumchlorat-Methode gewonnenen Werthe einer Correction unterziehen und wir erhalten dann für die

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 337.

einzelnen Bestimmungen folgende corrigirte Werthe, die mit unseren neuen Ermittelungen verglichen sein mögen.

	Neue Bestimmungen	Kaliumchlorat-Methode, corrigirte Werthe	Neue Bestimmungen = 100
	Cal.	Cal.	
Arabinose	558,3	564,3	101,07
Glucose	673,7	676,6	100,40
Galactose	669,9	670,5	100,09
Rohrzucker	1352,7	1346,1	99,51
Milchzucker	1351,4	1349,8	99,88
Milchzucker, kryst.	1345,2	1342,5	99,80
Melitose	2026,5	2015,4	99,45
Cellulose	678,0	683,8	100,85
Stärkemehl	677,6	680,0	100,37
Inulin	4092,1	4102,0	100,24
Erythrit	504,4	506,1	100,34
Mannit	727,9	729,8	100,26
Dulcit	723,9	724,1	100,03
Phenol	732,5	735,0	100,34
Brenzcatechin	685,2	680,3	99,28
Resorcin	683,4	682,9	99,93
Pyrogallol	639,0	627,4	98,18

Vergleicht man aber auch die Abweichungen, welche bei unseren nicht corrigirten Werthen vorkommen, mit den Abweichungen, die sich bei der Untersuchung gleicher Stoffe durch andere Beobachter finden, so fehlt bei diesen einerseits die Gleichmässigkeit der Richtung der Abweichungen und andererseits sind dieselben viel grösser als bei unseren Arbeiten. Dies trifft ganz besonders zu bei den Bestimmungen des Wärmewerthes der gasigen Kohlenwasserstoffe, welche von Berthelot und von Thomsen ausgeführt sind, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:

	Berthelot Cal.	Thomsen Cal.	Thomsen = 100
Methan CH_4 . . .	213,5	211,9	100,75
Acetylen C_2H_2 . . .	315,7	310,0	101,84
Aethylen C_2H_4 . . .	341,4	333,3	102,43

		Berthelot Cal.	Thomsen Cal.	Thomsen = 100
Aethan	C_2H_6 . . .	388,8	370,4	104,96
Allylen	C_3H_4 . . .	466,5	467,6	99,76
Propylen	C_3H_6 . . .	507,3	492,7	102,96
Propan	C_3H_8 . . .	553,5	529,2	104,59
Diallyl	C_6H_{10} . . .	904,3	932,8	96,95

Bei so groben Fehlern, wie in diesen Zahlen vorkommen, wäre gewiss eine Controllirung der früheren Messungen angezeigt. Jedenfalls ist, so lange dieses nicht geschehen ist, weder der eine noch der andere dieser beiden Forscher berechtigt, meine Methode, selbst mit den ihr anhaftenden Mängeln, als unbrauchbar hinzustellen.

Bezeichnend für die Angriffsweise des Herrn Thomsen[1]) ist die Thatsache, dass er die Messungen der Herren Berthelot und Vieille gegen mich ins Feld führt und damit die Richtigkeit der Beobachtungen dieser Herren anerkennt. Er hat dabei wohl nicht bedacht, dass in dieser Anerkennung eine Verurtheilung seiner eigenen Bestimmungen, die von denen Berthelot's in weit höherem Masse abweichen, als die meinigen, ausgesprochen ist. Der ganze Angriff hatte auch wohl keinen anderen Zweck, als meine Benzolzahl, die Herrn Thomsen recht unbequem war, zu verdächtigen. Indem er zeigte, dass meine nach der Kaliumchlorat-Methode für Kohlehydrate u. s. w. gewonnenen Werthe tiefer lagen als die von Berthelot gefundenen, lag die Folgerung nahe, dass auch meine Benzolzahl zu gering befunden sein möge, und hierauf kam es Herrn Thomsen an. Nur schade, dass meine Bestimmung des Wärmewerthes des Benzols nicht nach der Kaliumchlorat-Methode, sondern durch Verbrennen in freiem Sauerstoff ermittelt worden war. Auch diese Methode ist Gegenstand heftiger Angriffe seitens des Herrn Thomsen gewesen. Auf diese Angriffe und deren Widerlegung braucht hier nicht zurückgekommen zu werden, da sie sich in dieser Zeitschrift finden[2]).

Meine Beweisführung muss schliesslich Herrn Thomsen

[1]) Ber. **20**, 1758.

[2]) Dies. Journ. [2] **33**, 564, 568; **34**, 55, 56; **35**, 136; **40**, 77.

doch zu der Ueberzeugung geführt haben, dass seine Bestimmung der Verbrennungswärme des Benzols, auf welche er seine Benzoltheorie begründet hatte, falsch sei. Denn, während er bis dahin auf das entschiedenste für das Vorhandensein von neun einfachen Bindungen im Benzolkerne eingetreten war, schliesst seine letzte Arbeit[1]), welcher meine Zahlen zu Grunde gelegt sind, mit den Worten:

„Jedenfalls steht aber als unzweifelhaft, dass die Bindungen im Benzol nicht alle gleichen Werth haben können."

Meine Zahlen, und damit auch die bestrittene Benzolzahl, sind daher jetzt Herrn Thomsen beweiskräftig genug, um seine viele Jahre lang hartnäckig vertheidigte Benzoltheorie über den Haufen zu werfen.

Leipzig, im März 1892.

Beiträge zur Chemie der Chromammoniakverbindungen;

von

Odin T. Christensen.

IV. Ueber Rhodanchromammoniakverbindungen.

I.

(Schluss.)

Verbindungen von Wasserstoff-Diaminchromrhodanid mit stickstoffhaltigen organischen Basen.

1. Methylamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $CH_3NH_2 . HSCN . Cr\,2NH_3(SNC)_3H_2O$.

Beim Zufügen einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten wässrigen Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid zu einer concentrirten Lösung von Methylaminchlorhydrat entsteht ein rother, krystallinischer Niederschlag, welcher in frisch gefälltem Zustande in Wasser ziemlich löslich ist,

[1]) Zeitschr. physik. Chem. 7, 55.

weshalb die Fällung keine vollständige wird. Das Salz ist jedoch schwerer löslich, als das Ammoniumsalz; wenn es nicht von dem Methylaminchlorhydrat durch Auswaschen vollständig befreit worden ist, löst es sich schwieriger in Wasser, weil eine Lösung des Rhodanids wieder von dem Chlorhydrat gefällt wird. — Der Niederschlag wird nach Abgiessen der Flüssigkeit einige Male mit wenig Wasser gewaschen, mit der Pumpe so trocken wie möglich gesogen und an der Luft getrocknet.

Die getrocknete Verbindung zeigt sich unter dem Mikroskope als feine, nadelförmige Krystalle; ihre Farbe entspricht „Purpur 26 o, erster Uebergang zu Carmin“ in Radde's Scala.

In 96proc. Weingeist ist das Salz leicht löslich, besonders beim Erwärmen; aus der in der Wärme bereiteten gesättigten Lösung scheidet es sich beim Stehen krystallinisch aus; das in dieser Weise ausgeschiedene Salz zeigt sich unter dem Mikroskop als kleine, kurze, abgeschnittene Prismen, die bisweilen in gewissen Lagen Oktaëdern gleichen.

In concentrirtem Ammoniakwasser wird das Salz allmählich gelöst; wahrscheinlich tritt dabei Ammoniak statt Methylamin ein.

0,1830 Grm. verloren bei 100°—110° 0,0087 Grm. Wasser oder 4,75 %.

0.8625 Grm. lieferten nach Zersetzung durch Erhitzen mit ammonhaltigem Wasser u. s. w. 0,180 Grm., Cr_2O_3 entsprechend 0,12355 Grm. Chrom oder 14,32 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	14,32	14,26 %
H_2O	4,75	4,88 „ .

2. Dimethylamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $(CH_3)_2NH . HSCN . Cr\,2\,NH_3(SCN)_3$.

Dieses Salz wird, analog dem vorgenannten, erhalten, indem man eine ziemlich starke Lösung von Dimethylaminchlorhydrat mit einer Lösung von Reinecke's Salz fällt. Dabei entsteht sogleich ein reichlicher, krystallinischer Niederschlag, welcher nach Abgiessen der Flüssigkeit auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen wird, worin er schwerer löslich, als die Methylaminverbindung ist. Nach Trocknen an der Luft entspricht die Farbe der Verbindung „Purpur 25 o“ in Radde's Scala.

Unter dem Mikroskope zeigt die Verbindung sich als kleine, wesentlich prismatische Krystalle. In kaltem, 96proc. Weingeist ist sie, wie in Wasser, weit schwerer löslich, als die Methylaminverbindung; aus heissem Weingeist lässt sie sich umkrystallisiren und bildet dann schöne, rothe Krystalle, die unter dem Mikroskop sich als längere oder kürzere Prismen von verschiedener Dicke und guter Entwicklung zeigen.

Von concentrirtem Ammoniakwasser wird die Dimethylaminverbindung wie die Methylaminverbindung gelöst.

Bei 100°—110° verliert die Verbindung nur wenig hygroskopisches Wasser.

0,9165 Grm., von dem bei 105° getrockneten Salze, lieferten nach Zersetzung im Wasserbade mit NH_3-haltigem Wasser u. s. w. 0,193 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,13248 Grm. Chrom oder 14,45 %.

0,749 Grm. lieferten nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure u. s. w. 1,9018 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,26149 Grm. Schwefel oder 34,91 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	14,45	14,43 %
S	34,91	35,11 „ .

3. Trimethylamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $(CH_3)_3N.HSCN.Cr\,2NH_3(SCN)_3$.

Dieses Salz wird aus Trimethylaminchlorhydrat und Ammonium-Diaminchromrhodanid erhalten; man kann hier mit verdünnten Lösungen arbeiten, da die gebildete Verbindung in Wasser sehr schwer löslich ist; der Niederschlag hat eine hellrothe Farbe und zeigt sich glänzend krystallinisch, wenn er in hinlänglich verdünnter Flüssigkeit gefällt worden ist; er wird mit kaltem Wasser gewaschen, aus heissem Weingeist umkrystallisirt und dann an der Luft getrocknet; auch aus siedendem Wasser kann er umkrystallisirt werden, wenn man ihn mit Wasser eben zum Sieden erhitzt und dann sogleich filtrirt; aus dem Filtrate krystallisirt das Salz dann und zeigt sich unter dem Mikroskop als prismatische Krystalle oder häufiger als sechsseitige Tafeln.

Sowohl in kaltem Wasser als in kaltem 96proc. Weingeist ist die Trimethylaminverbindung in hohem Grade schwer löslich; die Lösungsmittel nehmen beim Schütteln damit nur eine schwach rothe Farbe an; in heissem

Weingeist löst sich das Salz, obwohl nicht besonders leicht, und krystallisirt beim Erkalten in mikroskopischen, rothen, häufig augitähnlichen Krystallen.

In concentrirtem Ammoniakwasser wird das Salz leichter als in Wasser gelöst; man bemerkt dabei deutlichen Geruch nach Trimethylamin; die Verbindung wird demnach unter Bildung von Ammonium-Diaminchromrhodanid zersetzt.

Die Farbe des umkrystallisirten Salzes entspricht ziemlich nahe „Purpur 25 o“ in Radde's Scala.

0,5579 Grm. wurden in concentrirtem Ammoniakwasser gelöst und dann durch anhaltendes Erwärmen im Wasserbade zersetzt; dabei wurden nach weiterem Behandeln 0,113 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,07756 Grm. Chrom oder 13,91 % erhalten.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	13,91	13,87 %.

4. Aethylamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_2H_5NH_2 . HSCN . Cr\,2\,NH_3(SCN)_3$.

Diese Verbindung wird durch Fällen einer concentrirten Lösung von Aethylaminchlorhydrat mit einer gesättigten Lösung von Reinecke's Salz erhalten. Die Fällung ist nicht vollständig; am besten wendet man überschüssiges Chlorhydrat an. Der rothe, oft glänzend krystallinische Niederschlag wird vor der Saugpumpe mit wenig Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet.

Das so getrocknete Salz ist in kaltem Wasser schwer, in kaltem Weingeist aber leicht löslich; warmer Weingeist nimmt bedeutende Mengen davon auf und die dabei erhaltene Lösung setzt beim Erkalten feine, tiefrothe, prismatische Krystalle ab; aus der heissen wässrigen Lösung scheidet die Verbindung sich beim Erkalten in feinen Nadeln aus. In absolutem Aether ist sie unlöslich.

Die Farbe des trocknen Salzes entspricht „Purpur 26 o, erster Uebergang zu Carmin“ in Radde's Scala.

0,5654 Grm. lieferten in gewöhnlicher Weise 0,119 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,0817 Grm. Chrom oder 14,45 %.

0,6338 Grm. lieferten nach Schmelzen mit Salpeter und Natriumcarbonat u. s. w. 1,6105 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,4026 Grm. SCN oder 63,52 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	14,45	14,43
SCN	63,52	63,64 %.

5. Amylamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_5H_{11}NH_2 . HSCN . Cr2NH_3(SCN)_3$.

Eine concentrirte Lösung von Amylaminchlorhydrat liefert durch Zusatz einer gesättigten Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid einen rothen, krystallinischen Niederschlag, welcher im Fällungsaugenblick bisweilen als glänzende Blättchen erscheint, später aber matt wird; nach Auswaschen mit kaltem Wasser vor der Saugpumpe wird das Salz an der Luft getrocknet und bildet dann ein mattrothes, krystallinisches Pulver, dessen Farbe ziemlich nahe „Purpur 25p“ in Radde's Scala entspricht.

In kaltem Wasser ist die Verbindung einigermassen löslich; warmes Wasser löst sie leicht, und sowohl in kaltem als in heissem Weingeist ist sie sehr leicht löslich.

Aus der heissen wässrigen Lösung krystallisirt das Salz beim Erkalten in mikroskopischen, nadelförmigen, seltener tafelförmigen Krystallen.

0,4730 Grm. lieferten in gewöhnlicher Weise 0,0888 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,06108 Grm. Chrom oder 12,91 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	12,91	12,91 %.

Wie die Analysen zeigen, liefern die Chrombestimmungen überaus genaue Resultate; dasselbe wird sich bei den Analysen der folgenden Verbindungen zeigen. Die Resultate dieser Bestimmungen sind, wenn die Zersetzung eine vollständige ist, so präcise, dass man mit Hülfe von diesen die Aequivalentzahl der in die Verbindung eingetretenen Base ziemlich genau berechnen kann; dies gilt auch für mehrere Alkaloide, z. B. für Pilocarpin, dessen Verbindungen unten beschrieben werden.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Beispiele von Verbindungen primärer, secundärer und tertiärer Amine könnten selbstverständlich durch viele andere ergänzt werden; doch habe ich die Untersuchung in der Fettreihe nicht weiter getrieben, weil schon aus den angeführten Beispielen gewisse Schlüsse gezogen werden können.

Es sind besonders die Lösungsverhältnisse der oben untersuchten Verbindungen, welche die Aufmerksamkeit auf sich ziehen; vergleicht man diese, so wird man finden, dass die Verbindungen der primären Amine mit Wasserstoff-Diaminchromrhodanid in kaltem 96proc. Weingeist leicht löslich sind; die Verbindung des untersuchten secundären Amins ist schwer löslich und endlich die des tertiären Amins sehr schwer löslich, ein Verhältniss, welches vielleicht auch praktische Bedeutung hat, weil es ev. zur Trennung primärer, secundärer und tertiärer Amine dienen kann.

Auch Wasser gegenüber sind die Lösungsverhältnisse verschieden, doch tritt der Unterschied nicht so scharf hervor.

Dass eine Verbindung wasserhaltig ist, während die übrigen wasserfrei sind, lässt sich leicht dadurch erklären, dass das Wassermolekül in Reinecke's Salz ziemlich schwach gebunden ist und daher nicht in alle Derivate übergeht.

6. Anilin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid:

$$C_6H_5NH_2 . HSCN . Cr2NH_3(SCN)_3.$$

Eine verdünnte Lösung von reinem Anilinchlorhydrat wird mit einer bei gewöhnlicher Temperatur bereiteten Lösung von Reinecke's Salz gefällt; der Niederschlag ist roth und glänzend krystallinisch; er wird vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet. Nach dem Trocknen bildet die Verbindung ein rothes, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser nur wenig, in heissem Wasser aber leicht löslich ist. Aus der concentrirten heissen, wässrigen Lösung scheidet sich beim Erkalten ein gelbrothes Pulver aus.

In kaltem 96proc. Weingeist wird die Verbindung leicht gelöst; heisser Weingeist nimmt bedeutende Mengen des Salzes auf, und aus der dunkelrothen Lösung scheidet es sich beim Erkalten schön krystallinisch aus; diese Krystalle zeigen sich unter dem Mikroskope als rhombische Tafeln.

In concentrirtem Ammoniakwasser ist die Verbindung leichter als in Wasser löslich.

0,6859 Grm. lieferten, nach gewöhnlicher Behandlung, 0,1278 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,08786 Grm. Chrom oder 12,80 %.

0,654 Grm. lieferten, nach Schmelzen mit Salpeter und Soda u. s. w., 1,4831 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,20388 Grm. Schwefel oder 31,17 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	12,80	12,73 %
S	31,17	31,03 „ .

7. o-Toluidin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid:

$C_6H_4(CH_3)NH_2 . HSCN . Cr 2 NH_3(SCN)_3$.

(Bei 100° getrocknet.)

Eine Lösung von reinem o-Toluidinchlorhydrat liefert mit einer Lösung von Reinecke's Salz einen schönen, rothen, krystallinischen Niederschlag; dieser wird vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen, worin er etwas löslich ist, und dann an der Luft getrocknet. Zur Analyse wurde er bei 100° getrocknet. Unter dem Mikroskop zeigt er sich als äusserst dünne, vierseitige, rectanguläre Lamellen; er ist, wie die Anilinverbindung, leicht löslich in heissem Wasser; aus der gesättigten, heissen Lösung scheidet er sich bei langsamem Erkalten in schönen, glänzenden Krystallblättchen aus, so dass die Lösung zuletzt krystallinisch erstarrt.

In kaltem Weingeist löst sich das Salz sehr leicht; heisser Weingeist löst bedeutende Mengen davon, indem eine dunkelrothe Lösung entsteht. Die Farbe des gefällten und getrockneten Salzes entspricht am nächsten „Purpur 25o“ in Radde's Scala.

0,729 Grm. des bei 100° getrockneten Salzes lieferten, nach gewöhnlicher Zersetzung mit ammonhaltigem Wasser u. s. w., 0,131 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,08992 Grm. Chrom oder 12,33 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	12,33	12,28 %.

8. p-Toluidin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid:

$C_6H_4(\overset{1}{C}H_3)\overset{4}{N}H_2 . HSCN . Cr 2 NH_3(SCN)_3$.

Diese mit der vorhergehenden isomere Verbindung wird in analoger Weise aus p-Toluidinchlorhydrat und Reinecke's Salz erhalten. Im Moment des Fällens ist das Salz glänzend blättrig krystallinisch, wird aber im Gegensatz zu der Ortho-verbindung, wenn das Fällungsmittel im Ueberschuss zugeführt worden ist, beim Umrühren anscheinend körnig krystallinisch

und setzt sich dabei schneller ab; gleichzeitig wird die Farbe lebhafter. Es wird vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen, wobei nur wenig in Lösung geht, und dann an der Luft getrocknet. In kaltem Wasser ist es weit schwerer löslich als die Orthoverbindung; beim Erhitzen mit Wasser wird es verhältnissmässig leicht gelöst und giebt eine karmoisinrothe Lösung, welche beim Erkalten das Salz in schön glänzend krystallinischen rhombischen Tafeln absetzt.

In kaltem Weingeist ist die Verbindung leicht löslich; heisser Weingeist löst bedeutende Mengen.

Die Farbe des gefällten, lufttrocknen Salzes entspricht am nächsten „Purpur 26n, erster Uebergang nach Carmin“ in Radde's Scala, ist aber lebhafter.

0,733 Grm. lieferten, nach gewöhnlicher Behandlung, 0,1308 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,0899 Grm. Chrom oder 12,26 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	12,26	12,28 %.

9. Phenylhydrazin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_6H_5NH.NH_2.HSNC.Cr2NH_3(SNC)_3$, $2H_2O$ (?).

Wird eine verdünnte Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat mit einer Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid versetzt, so bildet sich ein rother, seideglänzender Niederschlag, der blättrig krystallinisch ist. Dieser wird nach dem Auswaschen bei 20°—30° getrocknet.

Das so erhaltene Produkt ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich; siedendes Wasser löst es ziemlich leicht. Kalter Weingeist löst es ziemlich gut und heisser Weingeist nimmt viel Salz auf; die Löslichkeitsverhältnisse erinnern demnach an die des Anilinsalzes, doch ist die Löslichkeit in kaltem Weingeist geringer. Unter dem Mikroskope zeigt das gefällte Salz sich als tafelförmige Krystalle, in der Regel als rhombische Tafeln.

Die Farbe des gefällten und getrockneten Salzes entspricht am nächsten „Purpur 27k, erster Uebergang nach Carmin“ in Radde's Scala, ist jedoch lebhafter.

Die Wasserbestimmung lies sich nicht mit Sicherheit ausführen.

0,8703 Grm. lieferten nach gewöhnlicher Behandlung, indem jedoch hier das ausgeschiedene Chromoxydhydrat erst mit Wasser und dann

mit Weingeist ausgewaschen wurde, 0,1448 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,09958 Grm. Chrom oder 11,43 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	11,43	11,32 %.

10. Pyridin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid; $C_5H_5N.HSCN.Cr2NH_3(SCN)_3$.

Wird eine Lösung von salzsaurem Pyridin mit einer Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid versetzt, so wird ein blassrother Niederschlag erhalten; dieser wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann durch Kochen mit 90procentigem Weingeist in Lösung gebracht; nach Filtriren dieser Lösung scheidet das Salz sich als rothes, krystallinisches Pulver aus. Schon während des Filtrirens scheidet sich ein Theil auf dem Filter aus, welcher wieder durch siedenden Weingeist gelöst wird. Das aus Weingeist umkrystallisirte Salz bildet nach dem Trocknen ein schön krystallinisches Pulver, welches sich unter dem Mikroskope als vierseitige Prismen mit schrägen Endflächen zeigt.

Das Pyridinsalz ist in kaltem Wasser beinahe unlöslich, in heissem schwer löslich; aus der heissen, wässrigen Lösung krystallisirt es in mikroskopischen, glänzenden, vier- oder sechsseitigen Lamellen. In kaltem Weingeist ist das Salz nur sehr schwer löslich; es verhält sich demnach gegenüber Weingeist wie gegen Wasser und weicht dabei von dem Anilinsalz ab (s. o.). Das gefällte und getrocknete Salz entspricht „Purpur 27 n, zweiter Uebergang nach Carmin“ in Radde's Scala.

0,9681 Grm. lieferten (nach Zersetzung wie gewöhnlich) 0,185 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,12698 Grm. Chrom oder 13,12 %.

0,6915 Grm. lieferten, nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure u. s. w., 1,6078 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,22107 Grm. Schwefel oder 31,97 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	13,12	13,18
S	31,97	32,16 %.

11. Picolin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_5H_4(CH_3)N.HSCN.Cr2NH_3(SCN)_3$.

Diese Verbindung ist mit der Anilinververbindung isomer; das Picolin enthält aber das Stickstoffatom im Kern; es war daher von Interesse, diese Verbindungen zu vergleichen.

Eine Lösung von salzsaurem Picolin wird mit einer Lösung von Reinecke's Salz gefällt; der rothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann in siedendem 95procentigem Weingeist gelöst. Die heisse Lösung wird filtrirt; bei langsamem Abkühlen der filtrirten Lösung scheidet sich das Salz in Blättchen aus.

Es ist in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich, in siedendem Wasser ziemlich schwer löslich; aus der siedenden wässrigen Lösung, welche nach Picolin riecht, scheidet es sich theilweise in Blättchen aus. In kaltem Weingeist ist es nur wenig löslich. Concentrirtes Ammoniakwasser löst es weit leichter als Wasser; dabei wird Ammoniaksalz gebildet. Das Picolinsalz ist demnach, wie es nach dem S. 361 Angeführten zu erwarten war, meist schwerer löslich in den neutralen Lösungsmitteln als das isomere Anilinsalz. Die Farbe des blättrig krystallinischen Picolinsalzes entspricht am nächsten „Purpur 25m" in Radde's Scala.

0,4035 Grm. lieferten, nach Zersetzen mit ammonhaltigem Wasser im Wasserbade u. s. w., 0,0738 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,050656 Grm. Chrom oder 12,55 %.

0,4791 Grm. lieferten, nach Oxydation mit Kaliumchlorat und Salpetersäure u. s. w., 1,0835 Grm. $BaSO_4$ oder 0,14896 Grm. Schwefel = 31,09%.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	12,55	12,72 %
S	31,09	31,03 „ .

12. Chinolin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_9H_7N . HSCN . Cr2NH_3(SCN)_3$.

Diese Verbindung wird aus salzsaurem Chinolin und einer Lösung von Reinecke's Salz erhalten. In verdünnter Chinolinlösung ist der Niederschlag seideglänzend und fein krystallinisch; er wird nach Auswaschen mit Wasser aus heissem 95proc. Weingeist umkrystallisirt und scheidet sich dann als rothkrystallinisches Pulver oder als glänzende Tafeln aus; unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle sich als rhombische Lamellen.

Das Chinolinsalz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich, in heissem schwer löslich; aus der siedenden wässrigen Lösung scheidet es sich beim Erkalten schnell als rothes, krystallinisches Pulver aus. Kalter Weingeist wirkt nur

in geringem Grade lösend auf das Salz, in heissem Weingeist ist es löslich, aber nicht besonders leicht. Die Farbe des Salzes entspricht „Purpur 26 o, erster Uebergang nach Carmin", doch ist sie lebhafter.

0,6367 Grm. lieferten, nach gewöhnlicher Zersetzung und weiterer Behandlung, 0,108 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,07413 Grm. Chrom oder 11,64 %.

0,3645 Grm. lieferten, nach Oxydation mit $KClO_3$ und HNO_3 u. s. w., 0,7577 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,10420 Grm. Schwefel oder 28,58 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	11,64	11,70%
S	28,58	28,53 „ .

Alkaloidsalze von Wasserstoff-Diaminchromrhodanid.

13. Morphin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_{17}H_{19}NO_3 . HSCN . Cr\,2NH_3(SCN)_3$.

Eine Lösung von Reinecke's Salz bringt in einer verdünnten Lösung von Morphinchlorhydrat einen hellrothen Niederschlag hervor; dieser wird vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet. Das Morphinsalz bildet ein krystallinisches Pulver, dessen Farbe am nächsten Purpur 25 p in Radde's Scala entspricht; es ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; bei schnellem Erhitzen mit reichlichem siedenden Wasser wird es gelöst, aus dieser Lösung scheidet es sich beim Erkalten in warzenförmigen Krystallgruppen aus. In kaltem Weingeist ist es ziemlich löslich; siedender Weingeist nimmt es leicht auf und diese weingeistige Lösung setzt einen Theil des Salzes krystallinisch ab.

0,577 Grm. von dem bei 98° getrockneten Salz wurden mit ammonhaltigem Wasser im Wasserbade zersetzt und lieferten 0,0715 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,04908 Grm. Chrom oder 8,15 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	8,51	8,68 %.

14. Chinin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid (saures): $C_{20}H_{24}N_2O_2[HSCN . Cr\,2NH_3(SCN)_3]_2,\ 2H_2O$

wird durch Fällen einer Lösung von saurem Chininsulfat mit Ammonium-Diaminchromrhodanid erhalten; der gebildete rothe

Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet, er bildet dann ein blassrothes Pulver.

Das Salz ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; in heissem Wasser ist es sehr schwer löslich (vergl. Morphinsalz), jedoch leichter löslich als das Strychninsalz (s. unten). Wird die siedend heisse, gesättigte, wässrige Lösung des Chininsalzes filtrirt, so wird das Filtrat sogleich trübe; die Trübung verschwindet beim Erwärmen, und das Filtrat scheidet beim Erkalten das Salz in rothem, krystallinischem Zustande aus.

Das Erhitzen aller erwähnten Chromverbindungen mit Wasser zum Sieden muss immer schnell vorgenommen und nur kurze Zeit fortgesetzt werden, da sonst Zersetzung eintritt.

In kaltem Weingeist ist das Chininsalz schwerer löslich als das Morphinsalz, in siedendem Weingeist löst es sich einigermassen leicht.

0,8228 Grm. wurden mit Wasser im Wasserbade erhitzt, dann wurde wenig Natron zugefügt und das Erwärmen fortgesetzt, bis völlige Zersetzung eingetreten war, indem Chromoxydhydrat und Chinin ausgeschieden wurden; der Niederschlag wurde auf dem Filter erst mit heissem Wasser, dann mit Weingeist und schliesslich mit Aether, um Chinin zu entfernen, gewaschen; das Chromoxydhydrat lieferte beim Glühen 0,126 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,08649 Grm. Chrom oder 10,51 %.

Das Salz lieferte beim Zersetzen mit Natriumcarbonat und Natron und Ausschütteln mit Aether nach einer von A. Christensen angegebenen Methode eine Chininmenge, die der theoretischen einigermassen entsprach.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	10,51	10,51 %.

15. Strychnin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_{21}H_{22}N_2O_2 . HSCN . Cr\,2NH_3(SCN)_3$.

Eine verdünnte Lösung von Strychninnitrat wird mit einer Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid gefällt; der rothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf dem Filter mit siedendem Wasser behandelt; da er darin sehr schwer löslich ist, muss man bedeutende Mengen Wasser anwenden, um alles in Lösung zu bringen. Aus dem heissen Filtrate scheidet sich das Salz fein krystallinisch aus und wird mit kaltem Wasser und dann mit Weingeist gewaschen und getrocknet. Die Strychninverbindung ist in

kaltem Weingeist sehr schwer löslich, von heissem Weingeist wird sie wohl gelöst aber nicht mit Leichtigkeit.

0,4919 Grm. lieferten nach Zersetzung im Wasserbade mit ammoniakhaltigem Wasser, Auswaschen des Chromoxydhydrats mit Wasser und dann mit Weingeist u. s. w., 0,0573 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,039352 Grm. Chrom oder 8,0 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	8,0	8,04 %.

16. Pilocarpin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid:
$C_{11}H_{16}N_2O_2 . HSCN . Cr\,2NH_3(SCN)_3$.

Diese schöne Verbindung wird dargestellt, indem man eine Lösung von 1 Thl. Pilocarpinchlorhydrat in ca. 50 Thln. Wasser mit einer Lösung vor Reinecke's Salz versetzt; der rothe Niederschlag wird mittelst der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen, so trocken wie möglich gesogen, und dann in heissem 96 proc. Weingeist, von welchem nur etwas mehr als die nöthige Menge angewandt wird, gelöst. Bei langsamem Erkalten dieser Lösung scheidet die Pilocarpinverbindung sich in schönen, ziemlich langen, rothen, seideglänzenden, oft zusammengefilzten Nadeln aus, die nach Absaugen an der Luft getrocknet werden. Wegen der Form und des Aussehens der Verbindung ist sie sehr leicht von den anderen Alkaloidverbindungen zu unterscheiden.

0,7327 Grm. verloren bei 100°—110° nur 0,002 Grm. hygroskopisches Wasser, nach Zersetzung in gewöhnlicher Weise entstanden 0,1065 Grm. Cr_2O_3, entsprend 0,0731 Grm. Chrom oder 9,98 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	9,98	9,95 %.

17. Cocaïn-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid:
$C_{17}H_{21}NO_4 . HSCN . Cr\,2NH_3(SCN)_3$.

Eine Lösung von ca. 4 Grm. Cocaïnchlorhydrat in 1 Lit. Wasser wird mit einer Lösung von Ammonium-Diaminchromrhodanid gefällt; der rothe Niederschlag wird nach Abgiessen der Flüssigkeit mit reichlichem Wasser unter Umrühren über einer kräftigen Lampe schnell erhitzt; es wird so viel Wasser genommen, dass dabei Alles gelöst wird. Die gebildete Lösung wird heiss durch schnell wirkendes Filtrirpapier filtrirt; das Filtrat setzt dann beim ruhigen Stehen die Cocaïnverbindung

in glänzenden, rothen Blättchen ab, die vor der Saugpumpe mit kaltem Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet werden. Aus heissem Weingeist, worin das Salz leicht löslich ist, krystallisirt es in glänzenden Blättchen.

0,5675 Grm. von dem bei 100° getrockneten Salz lieferten 0,0686 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,04709 Grm. Chrom oder 8,29 %.

0,500 Grm. lieferten, nach Oxydation mit conc. Salpetersalzsäure und weiterer Behandlung, 0,7455 Grm. $BaSO_4$, entsprechend 0,10235 Grm. Schwefel oder 20,47 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	8,29	8,4
S	20,47	20,6.

Ausser den beschriebenen Alkaloidverbindungen existiren noch viele andere damit analoge; alle wirklichen Alkaloide mit ausgeprägtem basischen Charakter werden von Reinecke's Salz gefällt; nur einige dieser Verbindungen will ich noch kurz anführen:

18. Atropin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid,

aus einer verdünnten Lösung von Atropinsulfat durch Fällen mit Reinecke's Salz erhalten, bildet einen rothen Niederschlag, welcher nach Abfiltriren auf dem Filter in viel siedendem Wasser gelöst wird und aus dieser Lösung sich krystallinisch ausscheidet; das in dieser Weise auskrystallisirte Salz zeigt sich unter dem Mikroskope in gezähnten Lamellen, seltener in rhombischen Tafeln.

19. Hyoscyamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid.

Eine Lösung von Hyoscyamin (Merck) in $^1/_{10}$ normaler Schwefelsäure liefert mit einer Lösung von Reinecke's Salz augenblicklich einen rothen Niederschlag, welcher aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Unter dem Mikroskope zeigen die Krystalle sich als rhombische Tafeln, bisweilen als Prismen.

Auch das Verhalten des Cadaverins gegenüber Reinecke's Salz habe ich untersucht:

20. Pentamethylendiamin-Wasserstoff-Diaminchromrhodanid: $C_5H_{10}(NH_2)_2 . [HSCN . Cr2NH_3(SCN)_3]_2 , 2H_2O$.

Eine verdünnte Lösung von Pentamethylendiaminchlorhydrat giebt mit einer gesättigten Lösung von Ammonium-

diaminchromrhodanid sogleich einen rothen Niederschlag, der mit kaltem Wasser gewaschen und dann an der Luft getrocknet wird. Die Verbindung ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich; in heissem Wasser wird sie gelöst, doch tritt dabei leichter Zersetzung ein, als bei den oben erwähnten Verbindungen. Kalter Weingeist wirkt nur schwach lösend; in siedendem Weingeist wird sie gelöst, aber doch nicht besonders leicht. Aus der heissen wässrigen Lösung scheidet sie sich in feinen, glänzenden Lamellen ab.

0,5780 Grm. lieferten nach Zersetzung in gewöhnlicher Weise 0,1145 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,07860 Grm. Chrom oder 13,61 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	13,61	13,51.

Von den Verbindungen des Wasserstoff-Diaminchromrhodanids mit Metallammoniaken beschreibe ich hier

21. Luteokobalt-Diaminchromrhodanid: $Co\,6\,NH_3(SCN)_3 . [Cr\,2\,NH_3(SCN)_3]_3$.

Diese Verbindung wird gebildet, wenn eine gesättigte Lösung von Luteokobaltnitrat mit 1–2 Vol. Wasser verdünnt und dann mit einer Lösung von Reinecke's Salz versetzt wird; der hellrothe Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, so trocken wie möglich gesogen und darauf unter Erwärmen in einer Mischung von $1^1/_2$ Vol. 96proc. Weingeist und 1 Vol. Wasser gelöst. Die klare Lösung scheidet beim Stehen das Salz schön krystallinisch aus; nach 24 Stunden wird vor der Saugpumpe filtrirt, mit 90proc. Weingeist gewaschen und an der Luft getrocknet. Unter dem Mikroskope zeigt das Salz sich dann als dünne, rectanguläre Tafeln, deren kurze Seiten bisweilen eingeschnitten sind, oder als prismatische Krystalle.

Die Verbindung ist in kaltem Wasser so gut wie unlöslich; beim Kochen mit viel Wasser wird sie gelöst; hat man nur bis zum Sieden erhitzt, so scheidet sich das Salz schön krystallinisch aus, wird aber anhaltend erhitzt, so tritt Zersetzung ein. Kalter conc. Weingeist wirkt nur wenig lösend, siedender conc. Weingeist wirkt besser, aber doch nicht stark lösend. Die Luteokobaltverbindung wird durch Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure zersetzt; aus der Lösung scheidet sich Luteo-

kobaltnitrat aus, während die Lösung nach dem Stehen Chromoxydsalz enthält. Diese Zersetzung wurde zur Bestimmung des Chromgehalts angewandt.

1,0915 Grm. lieferten 0,2270 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,15581 Grm. Chrom oder 14,27 %. Rechnung: 14,11 %.

Aus Chloropurpureochromchlorid, Chloropurpureokobaltchlorid und Chlorochromtetraminchlorid sind ähnliche Verbindungen zu erhalten.

Schon Reinecke hat mehrere Metallsalze des Wasserstoff-Diaminchromrhodanids untersucht; ich beschreibe hier das Cadmiumsalz, welches bisher nicht dargestellt worden ist.

22. Cadmium-Diaminchromrhodanid: $Cd(SCN)_2 . [Cr2NH_3(SCN)_3]_2 H_2O$.

Eine Lösung von Cadmiumsulfat (1:10) wird unter Umrühren mit einer Lösung von Reinecke's Salz gefällt, indem das Fällungsmittel nach und nach zugefügt wird; der Anfangs blassrothe Niederschlag wird später lebhaft roth und krystallinisch; nach dem Filtriren und Auswaschen wird er an der Luft getrocknet und bildet dann ein rothes, krystallinisches Pulver, welches in kaltem Wasser nahezu unlöslich, in heissem schwer löslich ist; aus der heissen Lösung scheidet es sich krystallinisch aus. Siedender Weingeist wirkt nur wenig lösend. Das Salz verliert Wasser über Schwefelsäure und nimmt es an der Luft wieder auf.

1,2053 Grm. verloren über Schwefelsäure 0,0278 Grm. Wasser oder 2,31 %. Das entwässerte Produkt lieferte nach Zersetzung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure und wenig Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Fällen mit H_2S u. s. w. 0,2235 Grm. CdS, entsprechend 0,1738 Grm. Cd oder 14,42 %.

Das Filtrat lieferte nach weiterer Behandlung 0,2370 Grm. Cr_2O_3, entsprechend 0,16268 Grm. Chrom oder 13,50 %.

	Gefunden:	Berechnet:
Cr	13,50	13,68
Cd	14,42	14,60
H_2O	2,31	2,34.

Vielleicht enthält das Salz ursprünglich 2 Mol. Wasser.

Allgemeine Bemerkungen über die Bildung und Constitution der Rhodanchromammoniakverbindungen.

1. Was die Bildung der zwei verschiedenen von Morland und von Reinecke erhaltenen Verbindungen angeht, so geht aus den Darstellungsmethoden hervor, dass bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium verschiedene Verbindungen entstehen können; in einem folgenden Abschnitte werde ich Morland's Salz näher erwähnen; nur sei hier angeführt, dass es wahrscheinlich die Formel $Cr4NH_3(SCN)_3 . HSCN$ besitzt und sich gegenüber Reagentien ähnlich wie Reinecke's Salz verhält, demnach auch Alkaloidderivate liefert.

Bei dem Bildungsprocess dieser zwei Verbindungen findet Ammoniakentwickelung statt, und das Chrom geht von einem Oxydationsgrad in einen anderen über — von $\overset{VI}{Cr}$ zu $\overset{III}{Cr}$ —; es findet sich demnach eine gewisse Aehnlichkeit zwischen den Bedingungen, unter welchen diese Verbindungen und die gewöhnlichen Chromammoniakverbindungen gebildet werden; bei der Bildung der letzteren geht das Chrom in mehreren Fällen von $\overset{II}{Cr}$ zu $\overset{III}{Cr}$ über, indem gleichzeitig Ammoniak anwesend ist, und wie bei diesem Process gleichzeitig mehrere Chromammoniakverbindungen entstehen können, so ist auch anzunehmen, dass dies bei der Bildung der Rhodanchromammoniakverbindungen der Fall ist, wo Ammoniak bei dem Process entwickelt wird.

Die zwei bei der Einwirkung von Kaliumbichromat auf schmelzendes Rhodanammonium erhaltenen Verbindungen erinnern in ihren Löslichkeitsverhältnissen an Chlorochrompentaminchlorid und Chlorochromtetraminchlorid. Ammonium-Tetraminchromrhodanid (Morland's Salz) ist sehr schwer löslich, noch schwerer löslich als Chlorpurpureochromchlorid; Ammonium-Diaminchromrhodanid (Reinecke's Salz) ist leichter löslich und entspricht in dieser Beziehung Chlorochromtetraminchlorid; auch die Farbe der Lösungen zeigt solche Analogien, indem die Absorptionsverhältnisse für eine Lösung von Morland's Salz denen des Purpureosalzes, die für Reinecke's Salz denen des Chlorotetraminsalzes entsprechen.

2. Ueber die Constitution von Morland's und Reinecke's Salze sei Folgendes bemerkt:

Wie bekannt hat Jörgensen nachgewiesen, dass H_2O in den Metallammoniakverbindungen statt NH_3 eintreten kann und demnach hier als Radikal $\overset{IV}{O}H_2$ auftritt; das Sauerstoffatom wird hier tetravalent. Ebenfalls hat Blomstrand nachgewiesen, dass den Metallammoniakverbindungen gewisse Sulfinverbindungen entsprechen, in welchen die Schwefelatome tetravalent sind und einander wie die Stickstoffatome in den Metallammoniakverbindungen binden; in solchen Verbindungen tritt z. B. das Radikal $C_2H_5 - \overset{IV}{S} - C_2H_5$ auf. Da nach Klason's Untersuchungen Rhodanwasserstoff häufig von der Form HNCS in HSCN übergeht, so kann man sich mit Wahrscheinlichkeit denken, dass das Schwefelatom im letztgenannten Molekül unter Umständen auch tetravalent auftreten kann, oder mit anderen Worten, dass das Rhodanwasserstoffmolekül in solchen Fällen wie $\overset{V}{N}H_3$, $\overset{IV}{O}H_2$ und $\overset{IV}{S}(C_2H_5)_2$ als divalentes Radikal $\overset{IV}{H}SCN$ auftreten und als solches in die Metallammoniakverbindungen statt NH_3 eintreten kann. Der Wasserstoff des Radikals $\overset{IV}{H}SCN$ könnte ferner durch positive Radikale ersetzt werden.

Nach dieser Auffassung kann die dem Ammonium-Tetraminchromrhodanid entsprechende Säure $Cr\,4\,NH_3(SCN)_3 . HSCN$ als $[Cr\,4\,\overline{NH_3(HSCN)}]\,(SCN)_3$ aufgefasst und von einer Pentaminverbindung abgeleitet werden, indem NH_3 durch HSCN ersetzt worden ist; demnach wird sie dem Chloropurpureochromchlorid $(Cr\,5\,NH_3Cl_3$ entsprechen. Die dem Ammonium-Diaminchromrhodanid entsprechende Säure, Wasserstoff-Diaminchromrhodanid, $Cr\,2\,NH_3(SCN)_3HSCN . H_2O$ kann in derselben Weise aus einem Tetraminsalz abgeleitet werden, indem ein NH_3 durch $\overset{IV}{H}SCN$ und ein anderes NH_3 durch $H_2\overset{IV}{O}$ ersetzt wird; demnach ist es $[Cr\,2\,\overline{NH_3}, \overline{(HSCN)}, \overline{OH_2}](SCN)_3$ zu schreiben.

Sämmtliche in dieser Abhandlung beschriebenen Verbin-

[1]) Dies. Journ. **33**, 129, **36**, 64.

dungen müssen dann von der letztgenannten Säure abgeleitet werden durch Substitution des Wasserstoffs in HSCN durch positive Radikale.

Erdmann's Salz (s. S. 215) könnte dann in entsprechender Weise aus einem Triaminkobaltsalz abgeleitet werden, indem in $Co3NH_3(NO_2)_3$ das eine NH_3 durch $\overset{IV}{K}ONO$ ersetzt wird, wobei das amphogene Sauerstoffatom tetravalent ist; die Formel für Erdmann's Kalium-Diaminkobaltnitrit wird demnach

$$[Co2\overline{NH_3(KONO_2)}](NO_2)_3$$

sein. Vielleicht lässt sich die Constitution der von Jörgensen[1]) neuerdings untersuchten sauren Nitrate von Metallammoniakverbindungen in ähnlicher Weise erklären, indem das amphogene Sauerstoffatom der Salpetersäure tetravalent wirkt und das Säuremolekül, ebenso wie das Wasser in den Roseosalzen, als Radikal eintritt.

Jedenfalls darf man annehmen, dass das Wasserstoff-Diaminchromrhodanid und die erwähnten sauren Nitrate eine analoge Constitution besitzen.

Durch Weiterführung der obigen Betrachtungen lässt sich vielleicht auch die Constitution vieler Doppelsalze erklären, indem Salzmoleküle als Radikale auftreten und wie das Ammoniakradikal in den Metallammoniaksalzen gebunden sind; auch der Umstand, dass in vielen Doppelsalzen der Austritt von ein oder mehreren Molekülen Wasser von dem Eintritt eben so vieler Salzmoleküle begleitet ist, z. B. $3\overset{I}{R}F.\overset{III}{R}F_3$, $2\overset{I}{R}F.\overset{III}{R}F_3 + H_2O$ u. s. w. lässt sich vielleicht durch diese Annahme erklären; in vielen Salzen ist vielleicht auch das als Krystallwasser bezeichnete Wasser in ähnlicher Weise zwischen Metallatom und Säurerest gebunden; dadurch könnte z. B. das verschiedene Verhalten mehrerer wasserhaltiger Chromsulfate erklärt werden, indem Wasser hier in das Metallradikal eintritt, ebenso wie NH_3 in den verschiedenen Chromammoniakverbindungen.

Ich bin mit experimentellen Untersuchungen beschäftigt, welche diese Frage näher erörtern und aufklären sollen.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 63.

3. Von wesentlicher Bedeutung ist das Verhalten, welches Morland's und Reinecke's Salze gegenüber Salzen der stickstoffhaltigen organischen Basen zeigen, indem diese, wie im Vorhergehenden nachgewiesen, von wässrigen Lösungen der erwähnten Ammoniakverbindungen gefällt werden und dabei Verbindungen von sehr constanter Zusammensetzung bilden, welche oft gut krystallisiren. — Da Reinecke's Salz löslicher ist als Morland's Salz, eignet es sich am besten zur Fällung solcher Basen.

Es unterliegt keinem Zweifel, dass dieses Verhalten eine nicht geringe Bedeutung erhalten kann, da es möglich ist, die stickstoffhaltigen Basen wieder aus den gebildeten Verbindungen zu gewinnen; man wird demnach Reinecke's Salz zur Gewinnung und zum Isoliren der Basen anwenden können.

Mit Hülfe von Reinecke's Salz habe ich die Basen aus solchen Pflanzenextracten gefällt, in welchen sie vorkommen; sowohl Cortex Chinae als Folia Jaborandi und Fol. Cocae geben mit säurehaltigem Wasser Auszüge, welche durch eine Lösung von Reinecke's Salz gefällt werden.

Nähere Untersuchungen über diese Anwendungen der genannten Salze werde ich bald ausführen.

4. Von besonderem Interesse ist es, die untersuchten Verbindungen von organischen stickstoffhaltigen Basen mit Wasserstoff-Diaminchromrhodanid auf ihre Löslichkeit zu vergleichen, indem sich dabei eine Abhängigkeit zwischen der Constitution der in die Verbindung eingehenden Base und der Löslichkeit der Verbindung zeigt; besonders verdient die Löslichkeit der Verbindungen in kaltem Weingeist Aufmerksamkeit. Schon S. 361 habe ich nachgewiesen, dass unter den oben untersuchten Verbindungen der Amine der Fettreihe die der primären Amine in kaltem Weingeist leicht löslich sind, während die der secundären Amine schwerer, die der tertiären Amine noch schwerer löslich sind. Betrachten wir die untersuchten Verbindungen der aromatischen Reihe, so wiederholt sich dieses Verhalten; sowohl die Anilin- als die o- und p-Toluidinverbindung sind in kaltem Weingeist leicht löslich; der Unterschied, welcher durch die verschiedene Stellung der Methylgruppe in den Toluidinen bewirkt wird,

zeigt sich mehr im Aeusseren der Salze, obwohl die p-Verbindung doch etwas schwerer löslich ist, als die o-Verbindung.

Gehen wir dagegen zu den heterocyclischen Verbindungen über, in welchen das Stickstoffatom in den Kern eingeht und mit drei Valenzen an andere Kohlenstoffatome gebunden ist, dann zeigen die Verbindungen von Pyridin, Picolin und Chinolin mit Wasserstoff-Diaminchromrhodanid ein Löslichkeitsverhalten gegen kalten Weingeist, welches an das des Trimethylaminsalzes erinnert, indem sie in kaltem Weingeist sehr schwer löslich sind. Die untersuchten Verbindungen von organischen Basen sind demnach in kaltem Weingeist schwerer löslich, wenn das in den Basen enthaltenene Stickstoffatom an drei Kohlenstoffatome oder mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebunden ist; ist es nur an ein Kohlenstoffatom gebunden, wie in den primären Basen, so ist die Verbindung in der Regel leicht löslich in kaltem Weingeist. Damit soll jedoch nicht gesagt werden, dass z. B. die Triäthylaminverbindung ebenso schwer löslich als die Trimethylaminverbindung ist, sondern dass die Verbindungen der tertiären Amine in der Regel schwerer löslich sind, als die der entsprechenden secundären und primären.

In einem folgenden Abschnitte werde ich über Morland's Salz und einige andere hierher gehörige Fragen berichten.

Kopenhagen, Laboratorium der königl. landwirthschaftlichen Hochschule, im Januar 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CII. Zur Kenntniss der gemischten fettaromatischen Ketone und ihrer Oxime;

von

Ad. Claus.

(VII. Fortsetzung.)[1])

Im Anschluss an meine früheren Mittheilungen über diesen Gegenstand gebe ich im Folgenden eine kurze Zusammenstellung einer weiteren Reihe von Ketonen, welche zu verschiedenen Zeiten in meinem Laboratorium zum Zweck der experimentellen Erledigung verschiedener Fragen dargestellt und untersucht worden sind, aber bis jetzt, ausser in einzelnen Doctordissertationen, noch keine weitere Erwähnung in unserer Literatur gefunden haben.

I. Von den an diese fettaromatischen Ketone geknüpften Untersuchungen können jetzt diejenigen, welche die Oxydirbarkeit dieser Verbindungen zum Gegenstand hatten, als abgeschlossen bezeichnet werden. Die in dieser Richtung gewonnenen Resultate lassen sich in den folgenden Sätzen als Regeln zusammenfassen:

1. Nach der Glücksmann'schen Methode, d. h. durch Anwendung von Kaliumpermanganatkali lassen sich alle fettaromatischen Ketone zu Ketoncarbonsäuren oxydiren.

2. Dafür ist es ohne Belang, wie viel Kohlenstoffatome das Ketonalkyl enthält, und ob dasselbe primärer oder secundärer Natur ist: Es wird stets nur die α-Ketoncarbonsäure des aromatischen Ketonrestes erhalten, d. h. der fette Ketonkohlenwasserstoffrest wird stets bis zur einfachen Carboxylgruppe oxydirt.

3. Wird zur Oxydation nicht das Gemisch von Kaliumpermanganat und Alkali, sondern die einfache wässrige Lösung des Permanganates verwendet, so können, auch

[1]) Dies. Journ. [2] **41**, 396—483; **42**, 508; **43**, 138—531; **44**, 77.

wenn das Keton mit viel Kali gemischt ist, nur aus denjenigen fettaromatischen Ketonen, in deren aromatischen Resten in Orthostellung zur Ketonbindung eine Seitenkette sich befindet, die Ketoncarbonsäuren erhalten werden. Diejenigen Ketone dagegen, in denen der aromatische Bestandtheil diese Bedingung nicht erfüllt, lassen bei der Oxydation mit wässrigem Permanganat nur in den günstigsten Fällen eben nachweisbare Mengen, in der Regel aber nicht einmal Spuren der Ketoncarbonsäuren gewinnen, sie fallen vielmehr sofort der weiter gehenden Oxydation zu Carbonsäuren anheim.

II. Eine zweite Versuchsreihe, welche von Prof. Willgerodt ausgeführt ist, hatte zum Zweck, festzustellen, ob die Willgerodt'sche Reaction der Einwirkung von Schwefelammonium allgemein für alle gemischten fettaromatischen Ketone, nicht nur für die Methylketone, sondern auch für solche mit kohlenstoffreicheren und mit secundären fetten Ketonresten zutrifft. Diese Frage hat ihre Erledigung in bejahendem Sinne gefunden, insofern aus dem m-Xylyl-Aethylketon das m-Xylyl-Propionsäureamid, aus dem m-Xylyl-Propylketon das m-Xylyl-Butyramid — und aus dem m-Xylyl-Isopropylketon das m-Xylyl-Isobutyramid dargestellt worden ist. — Wenn nach diesen Untersuchungen die Ausbeuten an den genannten Säureamiden auch ziemlich weit hinter der Theorie zurückbleiben. so ist es doch andererseits ebenso unzweifelhaft, dass in dieser merkwürdigen Willgerodt'schen Reaction ein willkommenes und verhältnissmässig einfaches Mittel zur Synthese der verschiedensten aromatisch-substituirten fetten Säuren gewonnen ist. Die aus den aufgeführten Amiden dargestellten Säuren: m-Xylyl-propionsäure, m-Xylyl-buttersäure und m-Xylylisobuttersäure sind von Bornhäuser näher untersucht worden.

III. Wenn es sich um die Synthese bestimmter dreifach und mehrfach alkylirter Benzole handelt, so zeigt sich, wie mannigfache Erfahrungen gelehrt haben, sowohl die Fittig'sche, wie die Friedel-Crafts'sche Methode meist nicht mehr anwendbar. Während die erstere in der Regel ganz

versagt, d. h. einen Austausch des Halogens gegen Alkyl überhaupt nicht mehr gestattet, liefert die zweite theils infolge von Abspaltung, theils infolge von Umlagerungen Nebenprodukte oder secundäre Produkte, die unter Umständen die Hauptmenge des Reactionseduktes ausmachen. — Da sich nun bei den zahlreichen Synthesen von fettaromatischen Ketonen, welche ich habe ausführen lassen, als Regel herausgestellt hat, dass auch bei dreifach und vierfach alkylirten Benzolen die Einführung von Fettsäure-Resten immer ganz glatt verläuft, so dass man leicht als Reactionsprodukt ein einheitliches Keton von bestimmter Constitution erhält, so legte sich der Gedanke nahe, den Umweg über die Reduction solcher Ketone zur Gewinnung der entsprechenden Kohlenwasserstoffe in sonst verzweifelten Fällen einzuschlagen.

Als Reductionsmittel zur Ueberführung der Ketone in die ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffe bot sich zunächst die Willgerodt'sche Schwefelammoniumreaction, die für die entsprechende Reduction rein aromatischer Ketone von so guten Erfolgen begleitet ist; und es kann in der That auch kaum zweifelhaft sein, dass auf diesem Wege die Entstehung der alkylirten Kohlenwasserstoffe aus den zugehörigen Ketonen unter bestimmten Umständen wirklich zu erreichen ist. Ob sich diese Methode aber praktisch zur Gewinnung der gewünschten Verbindungen wird ausnützen lassen, das ist eine andere Frage, deren Bejahung wir nach den von uns bis jetzt gemachten Erfahrungen so ohne Weiteres nicht verantworten möchten. — Ebenso haben die Versuche, durch Destillation der fettaromatischen Ketone mit Zinkstaub die entsprechenden Kohlenwasserstoffe darzustellen, namentlich in Betreff der Reinheit der letzteren bisher noch nicht zu befriedigenden Resultaten geführt; und wir sind daher bis heute immer wieder auf die Reduction mit Jodwasserstoff als die einzige sichere und brauchbare Darstellungsmethode zurückgekommen, wenn sie auch betreffs der Einfachheit ihrer Ausführung und betreffs der Höhe der Ausbeute, die sie gestattet, manches zu wünschen übrig lässt.

Die genauere Vorschrift zu dieser Reduction mit Jodwasserstoff, wie ich sie namentlich in Gemeinschaft mit

Dr. Eller[1]) an einer Reihe von Ketonen ausgearbeitet habe, ist folgende:

Ein Mol. Keton wird mit einem Dritttheil seines Gewichtes Wasser, sowie seines Gewichts rothem Phosphor zu einem Brei angerührt und dann unter gelindem Erwärmen mit 4—5 Mol. Jod versetzt. Nach achttägigem Erhitzen dieses Gemisches im offenen Kolben über freier Flamme — event. unter zeitweiliger Zugabe einiger Tropfen Wasser — wird das braune, ölartige Reactionsprodukt der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, die von Jod rothgefärbte ätherische Schicht, nach dem Abheben, entwässert, sodann mit Natrium entjodet und der nach dem Abziehen des Aethers im Wasserbad gebliebene Rückstand über Natrium destillirt und fractionirt. Man erhält direct constanten Siedepunkt, und zwar in der Regel für eine Ausbeute von 20%—25%, im ungünstigen Fall von nur 15% vom Gewicht des in Reaction gebrachten Ketons. — Als Nebenprodukt entstehen in nicht unbeträchtlichen Mengen Phosphonsäuren der Kohlenwasserstoffe, die aus den wässrigen Destillationsrückständen nach genügender Concentration derselben beim Erkalten in farblosen Nadeln auskrystallisiren. Auf diese Weise sind dargestellt:

o-Aethyl-p-Isopropyl-Toluol: Siedep. 204°—206°, aus p-Cymyl-Methylketon von Schäfer.[2])

m-Methyl-p-Aethyl-Toluol: Siedep. 184°, aus m-Xylyl-Methylketon von Oehmigen.[3])

o-Propyl-p-Isopropyl-Toluol, o-Butyl-p-Isopropyl-Toluol, o-Isobutyl-p-Isopropyl-Toluol, o-Isoamyl-p-Isopropyl-Toluol, und Isoamylbenzol, die noch näher unten beschrieben werden, von Eller.

IV. Nachdem dann für die Monohalogenderivate des Toluols, des Naphtalins und der Xylole nachgewiesen war, dass auch diese Halogenverbindungen nach der Friedel-Craffts'schen Methode ketonisirt werden können, handelte es sich um die Frage, an welchen Stellen dieser Verbindungen

[1]) Joseph Eller: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1891.
[2]) Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1887.
[3]) Moritz Oehmigen: Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1888.

die Einführung des Säurerestes stattfindet. Die Versuche haben zweifellos ergeben, dass in den Fällen, in denen Halogen und ein Alkyl in der Orientirung nicht harmoniren, das Halogen dominirt, d. h. dass, wenn die p-Stellung desselben frei ist, immer diese — wenn sie nicht frei ist, eine o-Stellung des Halogens und, falls unter den zwei o-Stellen die Wahl gegeben ist, die sonst am besten orientirte von ihnen substituirt wird. — Wie es steht, wenn weder die p-, noch eine o-Stellung des Halogenes der Substitution zugänglich ist, ob dann überhaupt die Reaction versagt, darüber werden Untersuchungen, die soeben mit den Monohalogenderivaten des Mesitylens in Angriff genommen sind, entscheiden. — Mit Dihalogenderivaten oder mit Nitroderivaten der aromatischen Kohlenwasserstoffe haben bis jetzt Ketonisirungen durch Säurechloride unter dem Einfluss von Aluminiumchlorid nicht bewirkt werden können. —

Die Acetylderivate der o- und der p-Monohalogentoluole bieten ein werthvolles Ausgangsmaterial zur Gewinnung der entsprechenden halogenisirten m-Toluylsäuren, deren Untersuchung mit auf diesem Weg gewonnenem Material gegenwärtig noch von den Herren Wieland und Schönjahn fortgesetzt wird. —

V. Endlich hat die Darstellung und Definition der den verschiedenen Ketonen zugehörigen Oxime wiederholt den Gegenstand der Untersuchung gebildet. Wie ich bei Gelegenheit der früheren Mittheilungen an verschiedenen Stellen[1]) hervorgehoben habe, hatten sich dabei gewisse Unregelmässigkeiten herausgestellt, die es wünschenswerth erscheinen lassen mussten, das Kapitel von den Oximen der fettaromatischen Ketone als ein Ganzes im Zusammenhang zu erörtern. Diese Unregelmässigkeiten bestehen zum Theil darin, dass es nicht immer gelingt, einen constant bleibenden Schmelzpunkt für die krystallisirten Oxime genau zu fixiren, sondern dass dieselben, je nachdem man sie aus verschiedenen, oder nach einiger Zeit auch wieder aus denselben Lösungsmitteln umkrystallisirt, meist nicht mehr genau den gleichen

[1]) Vergl. dies. Journ. [2] 41, 485—514; 42, 509; 43, 140—144, 532 ff.

Schmelzpunkt besitzen; zum Theil darin, dass einige derselben, wie jetzt zweifellos festgestellt ist, überhaupt nicht in fester Form zu erhalten sind, und endlich darin, dass von den Ketonen gewisser aromatischer Kohlenwasserstoffe überhaupt Oxime gar nicht herzustellen sind.

Zum Theil bin ich auch jetzt über die aufgezählten Punkte noch nicht ganz im Klaren. Denn während es für die meisten der gemischten fettaromatischen Ketoxime wohl zweifellos ist, dass sie nur in einer Form auftreten, dass also die zu beobachtenden Schmelzpunktsänderungen durch partielle Zersetzung und Verunreinigung hervorgerufen werden, erscheint mir bei einzelnen, z. B. bei den Oximen der Alkyl-Naphtylketone, bei den Oximen einiger Alkyl-Chlorxylylketone u. s. w., die Sache dagegen mindestens noch zweifelhaft und das Auftreten mancher dieser Oxime in zwei oder mehr physikalisch-isomeren Formen nicht ausgeschlossen.

Was die Krystallisirbarkeit dieser Ketoxime anbetrifft, so kann man jetzt mit Bestimmtheit sagen, dass von den Alkylketoximen des p-Isocymols (des sogenannten Camphercymols) kein einziges fest ist. Dieselben bilden vielmehr sämmtlich hellgelbe, syrupdicke Oele, die auch beim Abkühlen auf -20^0 nicht erstarren. Die von Eller[1]) analytisch bestimmten Methyl-, Aethyl-, Propyl-, Isopropyl- und Isobutyl-p-Isocymylketoxime sind heute noch nach nahezu zweijährigem Aufbewahren ganz unverändert die gleichen dickflüssigen Oele ohne jede Spur von Krystallisationstendenz. Ebenso scheinen die Alkylketoxime der Normalpropyl-Cymole nicht zu krystallisiren, sondern gleichfalls dickflüssige Oele zu sein; und zwar sind hier die Versuche mit allen drei Cymolen (der o-, m- und p-Stellung) ausgeführt. — Erst, wenn ein Halogenatom in den Cymylrest eingeführt ist, erhält man wieder krystallisirende Oxime, so ist z. B. das Methylketoxim des in der o-Stellung zum Methyl bromirten Brom-p-isocymols nach den neueren Untersuchungen Nötzel's eine schön krystallisirende Verbindung.

Uebrigens auch die Oxime der reinaromatischen

[1]) J. Eller, Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1891.

Ketone, welche einen Cymylrest enthalten, sind nicht krystallisirbar und wenigstens vom p-Isocymol befindet sich ein derartiges Derivat, das Phenyl- p-Isocymyl-Ketoxim, in meiner Sammlung, das trotz jahrelangem Aufbewahren seinen Aggregatzustand nicht geändert hat.

Ausser für das Mesitylen ist es mir noch für einen zweiten conjugirten Kohlenwasserstoff, nämlich für das symmetrische Durol, schon lange[1]) bekannt, dass die aus ihm dargestellten Alkylketone nicht im Stande sind, Oxime zu bilden, während die Ketone der beiden anderen Durole leicht die krystallisirenden Oxime[2]) entstehen lassen. — Schon lange bevor V. Meyer[3]) seine Mittheilung über das Mesityl-Methylketon veröffentlichte, hatte ich beobachtet, dass dieses Keton kein Oxim bildet, und daher ist auch in meinen früheren Mittheilungen[4]) über ein solches keine Angabe gemacht. Ich hatte schon vorher Herrn Höpker veranlasst, die Oximirungsversuche auf die Aethyl-, Propyl- und Isopropyl-Ketone des Mesitylens auszudehnen. Als diese Versuche, wie erwartet, resultatlos geblieben, haben wir sodann die vier genannten Alkyl-Mesityl-Ketone bromirt und die dabei erhaltenen Bromprodukte in den Kreis dieser Untersuchungen gezogen. Zugleich schien es nöthig, auch die vier entsprechenden Alkylketone des isomeren Pseudocumols der Bromirung zu unterwerfen, um mit diesen Verbindungen ein geeignetes Material zu Parallelversuchen zu gewinnen. Von den in dieser Hinsicht gewonnenen Resultaten sei vorläufig hervorgehoben, das die Isopropylketone voraussichtlich das Hauptinteresse gewinnen werden. Denn während bei den anderen Ketonen in die primären Alkylreste gleich zwei Atome Brom eintreten und diese Bibromalkylketone — übrigens ebenso auch event. gewonnene Monobromderivate —, wie es bis jetzt wenigstens scheint, nicht oximirt werden können, ohne dass zugleich das Brom in die Reaction miteingreift, lassen die Isopro-

[1]) Claus u. Foecking 1887: Ber. 20, 3097.

[2]) Das Methylketoxim des asymm. Durols schmilzt bei 148°; das des benachbarten Durols bei 118°.

[3]) Feith u. Davies: Ber. 24, 3546.

[4]) Dies. Journ. [2] 41, 504 ff.

pylketone glatt nur ein Atom Brom durch Substitution für Wasserstoff eintreten, und das so wohl zweifellos in den Methinrest des Isopropyls eingetretene Bromatom scheint nun unter Umständen die einfache Oximirung des Ketonsauerstoffs zu gestatten, ohne selbst an der Reaction theilzunehmen, so dass auf diese Weise z. B. das Bromisopropyl-Pseudocumyl-Ketoxim und auch andere aromatische Bromisopropyl-Ketoxime erhalten werden können. Derartige Ketoxime müssen aber offenbar ein grosses Interesse beanspruchen, da ja nach der Theorie von der Stereochemie des Stickstoffs von ihnen doch wohl angenommen werden muss, dass sie in zwei verschiedenen, stereoisomeren Configurationen auftreten sollten. — Ich lasse eben noch andere derartige Bromisopropyl-Verbindungen mehr darstellen und behalte mir die Untersuchung in dieser Richtung hiermit ausdrücklich vor.

Aus den Dibromiden der Aethyl-, (norm.) Propyl- u. s. w. Ketone entstehen durch Einwirkung von Hydroxylamin die Dioxime der fett aromatischen o-Diketone, resp. deren Anhydride u. s. w. Auch eine Anzahl derartiger Verbindungen unterliegen in meinem Laboratorium gegenwärtig der eingehenderen Untersuchung.

Als besonders wichtig scheint mir ferner bemerkenswerth, dass ich bis jetzt noch bei keinem der fettaromatischen Ketoxime die spontane Zersetzung an der Luft: Regenerirung des Ketones unter Entwicklung rother Dämpfe, habe beobachten können, welche bei reinaromatischen Ketoximen unter Umständen sehr leicht zu erfolgen scheint und bisher von mir namentlich an einzelnen derselben, so ausser dem p-Tolylphenyl-Ketoxim, worauf auch schon von anderer Seite aufmerksam gemacht worden ist, als besonders leicht eintretend, bei dem Diphenyl-, dem m-Xylylphenyl- und dem p-Xylylphenyl-Ketoxim wahrgenommen werden konnte. — Allerdings lässt sich gegenwärtig über den Grund, resp. über die Veranlassung, aus der diese Zersetzung der aromatischen Ketoxime erfolgt, wohl kaum etwas Bestimmtes sagen[1]), wie es ja auch noch nicht sicher festgestellt

[1]) Was die Bedingungen anbetrifft, unter denen die Zersetzung der Ketoxime eintritt, so habe ich bis jetzt trotz vielfacher Bemühungen nicht

ist, dass die fettaromatischen Ketoxime eine solche Zersetzung überhaupt nicht erleiden können. Immerhin aber liegt in Betreff der Fähigkeit, diese Zersetzung zu erleiden, für die verschiedenen Ketoxime unverkennbar ein wesentlicher Unterschied vor, und bei genauerer Verfolgung der einzelnen Thatsachen legt sich die Vermuthung nahe, dass der Unterschied in dieser Fähigkeit im Zusammenhang

---

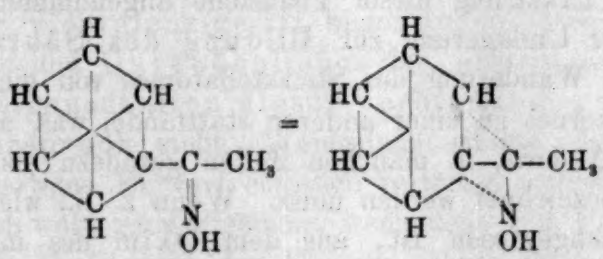
vermocht, etwas Bestimmtes darüber festzustellen: höchstens das eine, dass die Oxime dieser Reaction um so leichter zugänglich zu sein scheinen, je reiner sie sind. — Zuerst beobachtet habe ich diese Zersetzung am p-Tolyl-Phenylketoxim. Dieses Oxim ist in meinem Laboratorium schon im Jahre 1887 von P. Vogt (Inaug.-Dissert., Freiburg i. B. 1888) dargestellt worden, und als später von Hantzsch nachgewiesen wurde, dass im Gegensatz zu Auwers' Angaben dieses Oxim in zwei verschiedenen Modificationen erhalten werden kann, holte ich das wenigstens 3 Jahre lang unverändert aufbewahrte Präparat, von dem sich mehr als 100 Grm. in meiner Sammlung befanden, hervor, um es der fractionirten Krystallisation zu unterwerfen. So leicht es nun gelang, sowohl aus alkoholischer wie aus Essigsäure-Lösung nach 4—5 maligem Fractioniren die beiden Formen rein mit den Schmelzpunkten 115° und 154° zu isoliren, so unmöglich zeigte es sich, eines der gereinigten Präparate unzersetzt aufzubewahren. Und zwar erfolgte der Zerfall in das Keton unter Entwicklung rother Dämpfe für die bei 115° schmelzenden Krystalle regelmässig einige Minuten nach dem Trocknen, während die Präparate vom Schmelzpunkt 154° sich im Ganzen haltbarer erwiesen und meist erst nach einigen Stunden, unter Umständen wohl auch erst am zweiten oder dritten Tag der Zersetzung anheimfielen. — Die ersten derartigen Versuche waren im heissem Sommer gemacht worden, und ich glaubte Anfangs der Einwirkung des directen Sonnenlichtes eine Hauptrolle bei dem Eintreten der Zersetzung zuschreiben zu sollen; allein diese Vermuthung hat sich bei der späteren Wiederaufnahme der Versuche (auch mit Diphenylketon) nicht bestätigt, wie sich auch zeigte, dass die Temperatur einen wesentlichen Einfluss für das Eintreten des Zerfalls, bei dem natürlich der Sauerstoff der Luft und zwar, wie es scheint, zunächst unter Bildung von Stickoxyd betheiligt ist, nicht ausübt. — Auch die beim Umkrystallisiren erhaltenen intermediären Produkte, die noch nicht ganz auf den richtigen Schmelzpunkt gebracht waren, und etwa innerhalb 118°—124°, resp. innerhalb 145°—150° schmelzen, sind sämmtlich nach längerer oder kürzerer Zeit, nachdem sie getrocknet und in Präparatengläser gefüllt waren, der Zersetzung zum Opfer gefallen und aus der ganzen Suite von einigen dreissig Präparaten hat sich nur der Rest des im Jahre 1887 dargestellten Präparates unzersetzt erhalten, welcher keinem umkrystallisirenden Behandeln ausgesetzt worden ist.

stehen möchte mit dem Unterschied in der Fähigkeit der verschiedenen Ketoxime, in mehreren Modifikationen auftreten zu können: derart, dass die nur in einer Form existirenden Ketoxime dieser Zersetzung entweder gar nicht, oder jedenfalls weniger leicht zugänglich sein möchten, als diejenigen, welche in zwei, ineinander überführbaren Modificationen auftreten können. — Bekanntlich ist für diese letztere Art von Ketoximen nachgewiesen, dass ihre beiden verschiedenen Modificationen auch der sogenannten Beckmann'schen Umlagerung in zwei verschiedenen Weisen, wenn auch nicht immer ganz glatt, anheimfallen, dass sie zwei verschiedene Säureanilide bilden, je nachdem der eine aromatische Rest mit dem Carbonyl und der andere mit dem Imidrest, oder umgekehrt der erstere mit dem Imid und der andere mit dem Carbonyl zusammentritt, während die fettaromatischen Ketoxime[1]) immer nur in dem einen Sinn Umlagerung

[1]) Um diese Umlagerung der Oxime zu bewirken, ist wohl das einfachste und bequemste Mittel „Erwärmen mit Schwefelsäurehydrat." Nur ist dafür zu beachten, dass reines Schwefelsäurehydrat, mit nicht mehr als höchstens einem Viertel seines Volumens Wasser versetzt, zur Anwendung kommt. Man löst das Oxim unter Schütteln und event. Kühlen, so dass Eintreten einer Färbung vermieden wird, in dem 4—5 fachen Volum solcher Säure auf, erwärmt die Lösung 3—4 Minuten im Wasserbad und giesst nach dem Erkalten in das 4 fache Volum Wasser. Nach mehrstündigem Stehen ist dann das gebildete Säureanilid meist in guter Ausbeute und nahezu rein auskrystallisirt. — Verwendet man wasserhaltigere Schwefelsäure, als oben angegeben, so tritt zugleich unter Wasseraufnahme Spaltung des Ketoxims in Keton und Hydroxylamin ein, und diese Reaction erhält man ausschliesslich, wenn man die Oxime mit einem Gemisch vnn 1 Volum Schwefelsäurehydrat und 2 Vol. Wasser einige Minuten im Wasserbad erhitzt. Das regenerirte Keton, das auf der Säure schwimmt, braucht nur abgehoben, mit Wasser gewaschen und getrocknet zu werden, um bei der Destillation in guter Ausbeute ein sofort reines Präparat zu liefern. — Werden endlich die Lösungen von Ketoximen in Schwefelsäurehydrat oder auch in englischer Schwefelsäure einige Zeit über freier Flamme, eventuell bis zum Kochen, erhitzt, so geht unter Braun- bis Schwarz-Färbung die Zersetzung tiefer mit Zerlegung der Ketone; und aus den Oximen der gemischten fettaromatischen Ketone erhält man von den den letzteren zu Grunde liegenden, aromatischen Kohlenwasserstoffen in reichlicher Ausbeute Sulfonsäuren, während die fetten Reste als Carboxylverbindungen auftreten. — Näheres über diese Reac-

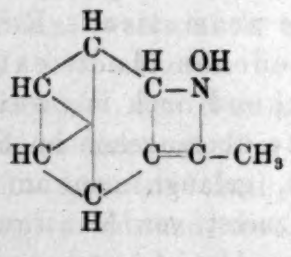
erleiden, dass Fettsäure-Anilide entstehen, dass also in ihren Umlagerungsprodukten stets der fette Rest mit dem Carbonyl, der aromatische Rest dagegen stets mit dem Stickstoff der Imidgruppe verbunden erscheint. — Dieser letzteren Thatsache gegenüber wird die Annahme kaum überraschen können, dass auch schon in den Ketoximen selbst eine direkte Verbindung des Oximstickstoffs mit dem aromatischen Reste vorhanden sein möchte, zumal damit denn auch ohne Weiteres eine einfache Erklärung dafür gewonnen wird, warum nur diejenigen Ketoxime, welche zwei nicht gleiche aromatische Reste enthalten, in zwei chemisch verschiedenen Modificationen zu existiren und dem entsprechend auch in zwei verschiedene Umlagerungsprodukte überzugehen im Stande sind.

Wie man sieht, gelangt man auf diese Weise zu einer Auffassung, wie ihr zuerst von Minunni[1]) in seiner Theorie Ausdruck gegeben worden ist; und wenn ich auch, schon infolge meiner Anschauung von der Constitution des Benzolkernes, im Einzelnen von der speciellen Auffassung Minunni's nicht unwesentlich abweiche, so ist doch das dieser ganzen Erklärungsweise zu Grunde liegende Princip dasselbe, welches zuerst von Minunni ausgesprochen und entwickelt worden ist. — Danach liegt es in der Natur des Benzolkernes und der Ketoximgruppe: C = N — OH, dass sie nicht als solche mit einander in Verbindung bleiben, sondern dass sich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff der letzteren mit einer Centralbindung des Benzolkernes umlagert in der Weise, wie es das folgende Schema für den einfachsten Fall des Acetophenon-Oxims zum Ausdruck bringt:



tionen werde ich in Gemeinschaft mit Dr. Bayer bei Gelegenheit mittheilen.

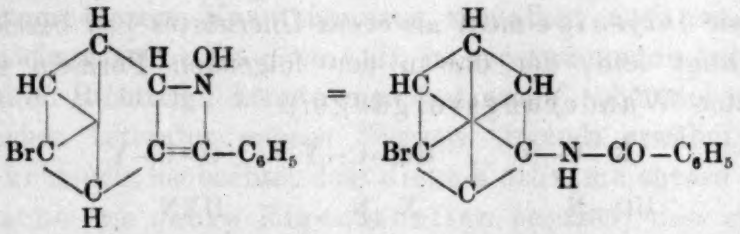
Von dieser Auffassung unterscheidet sich die Formulirung Minunni's[1]) — abgesehen von der in diesem Fall irrelevanten Anwendung der Kekulé'schen Benzolformel — dadurch, dass nach ihr das Oximstickstoffatom mit einem anderen Benzolkohlenstoffatom in Verbindung tritt, als dasjenige ist, an welchem die Ketonbindung statthat, und dass das Ketonkohlenstoffatom also im Oxim mit demselben Benzolkohlenstoffatom sich in doppelter Bindung befindet, wie es mit Zugrundelegung meiner Benzolformel das folgende Schema darstellt:



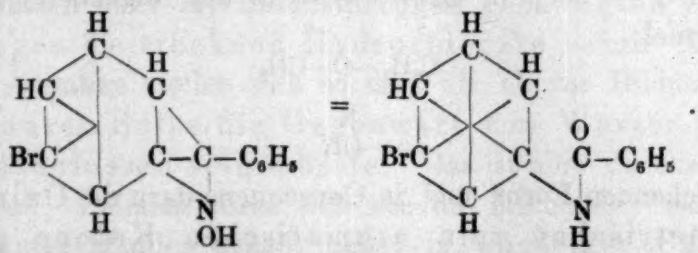
In diesem Fall, wo es sich um den einfachen Benzolkern handelt, lässt auch diese Auffassung Minunni's die Entstehung des Acetanilids ohne Schwierigkeit erklären; Nicht mehr aber ist das Gleiche der Fall, sobald am Benzolkern substituirte Oxime in Betracht kommen. Für diese haben die zahlreichen Untersuchungen, die sowohl mit gemischten fettaromatischen, wie mit reinaromatischen Ketoximen ausgeführt sind, ergeben, dass immer die den Ketonen ihrer Stellung nach entsprechenden Amidoderivate bei der Umlagerung entstehen, d. h. dass in dem Umlagerungsprodukt der Stickstoff stets an das vorher, im Keton, mit dem Carbonyl verbunden gewesene Benzolkohlenstoffatom gebunden ist. Nach Minunni's Formulirung müsste zur Erklärung dieser Thatsache angenommen werden, dass bei der Umlagerung zur Bildung des Säureanilids wieder eine Wanderung des Stickstoffatomes von einer Stelle des Benzolkernes zu einer anderen stattfände, was, abgesehen von allem Andern, in manchen Fällen geradezu als unwahrscheinlich bezeichnet werden muss. Wenn z. B., wie ja thatsächlich nachgewiesen ist, aus dem Oxim des m-Brombenzophenons das Benzoyl-m-Bromanilid erhalten wird,

[1]) Gazz. Chim. Ital. 21, 113.

so würde es direct allen unseren Kenntnissen von Orientirungsregelmässigkeiten widersprechen, wenn man annehmen wollte, es habe diese letztere Verbindung unter Wanderung des Stickstoffatomes aus der p-Stellung zum Brom in die m-Beziehung zu demselben so, wie es die folgenden Formeln ausdrücken:

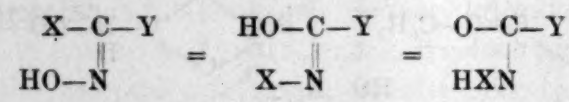


gebildet werden können. Nach meiner Erklärung dagegen besteht der ganze Vorgang der Umlagerung darin, dass das Sauerstoffatom der Oximidgruppe an das Ketonkohlenstoffatom tritt und damit die zwei von diesem gebundenen Benzolvalenzen löst, die nun als centrale Valenzen zur Wiederherstellung der vollen Diagonalbindung des Benzolkernes ihre Verwendung finden, so, wie es in dem folgenden Schema veranschaulicht ist:



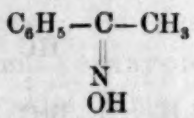
Die Auffassung, dass hiernach in allen solchen Ketoximen, welche einen aromatischen Rest enthalten, die centrale Bindung des betreffenden Benzolrings nur eine partielle, viervalenzige ist, bietet durchaus nichts Auffallendes und Ungewöhnliches dar, ebenso wenig wie sie mit den Eigenschaften dieser Verbindungen irgendwie in Widerspruch steht. Wenigstens müsste Jemand, der einen derartigen Einwurf ernstlich vertreten wollte, auch die heute doch wohl ganz allgemein, wenigstens dem Princip nach, anerkannte Auffassung der Chinone, ihrer Derivate u. s. w. als etwas nicht minder Ungerechtfertigtes und Unzulässiges verwerfen! Und dass in den Molekülen der unsym-

metrischen rein aromatischen Ketoxime bei dem Uebergang der einen Modification in die andere, zugleich mit dem Bindungswechsel der Oximgruppe vom einen Benzolkern zum andern, auch die partielle Centralbindung vom ersteren zu dem zweiten übergeht, kann gleichfalls nicht als eine aussergewöhnliche Anschauung erscheinen. Jedenfalls wird sie derjenige nicht als etwas Unerhörtes[1]) zu bezeichnen berechtigt sein, der die in den folgenden Formeln ausgedrückten Wanderungsvorgänge[2]):



„als einfachste und anschaulichste Vorstellung" von der sogen. Beckmann'schen Umlagerung gelten lassen möchte.

Ob die Oxime der gemischten fettaromatischen und der symmetrischen rein aromatischen Ketone ausser in der einen Modification, — in welcher, wie in dem oben für das Acetophenonoxim gegebenen Structurschema, der Ketoximrest mit einem Benzolring in Wechselbindung getreten ist, — noch in einer zweiten, der folgenden Constitutionsformel:



entsprechenden Form, und in Consequenz dazu die Oxime der asymmetrischen rein aromatischen Ketone ausser in den zwei, das Oximstickstoffatom je an einem der beiden aromatischen Kerne gebunden enthaltenden Modificationen noch in der dritten Form, mit der für sich gebliebenen Ketoximbindung: C=N.OH, als existenzfähig anzunehmen sind, darüber ist ein definitives Urtheil wohl noch nicht möglich. Allerdings hat man bis jetzt im ersten Fall noch keinmal zwei, im zweiten Fall noch keinmal drei Isomere mit Sicherheit nachweisen können, und es wird kaum ein Zweifel darüber bestehen können, dass diese Isomeren, welche die Ketoximgruppe der Structur:

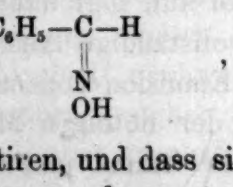
[1]) Vergl. Ber. 24, 1193.
[2]) Hantzsch: Ber. 24, 4019.

C=N.OH enthalten, wenn sie wirklich existiren, jedenfalls sehr wenig beständig sein werden; Aber zu einem abschliessenden Urtheil dahin, dass diese zweiten, resp. dritten Isomeren sicher nicht existiren und nicht doch noch einmal dargestellt werden könnten, dazu dürften die bisher über diese Oxime ausgeführten Studien doch noch zu einseitige, und überhaupt unsere Kenntnisse von denselben noch zu wenig ausgedehnte sein. Ist doch z. B. in der gesammten, nach bestimmter Richtung, könnte man fast sagen, übertrieben ausführlichen Literatur meines Wissens nirgends erwähnt, also auch wohl nicht beobachtet, dass diese Ketoxime ebenso stark basische wie saure Eigenschaften besitzen, dass sie von wässriger Salzsäure mittlerer Concentration im Allgemeinen mindestens ebenso leicht, wie von wässrigen Alkalien in der Kälte aufgelöst und aus diesen salzsauren Lösungen durch Neutralisiren wieder unverändert gefällt werden. — Ueber das Verhalten der Ketoxime zu Salzsäure ist bis jetzt nur angegeben, dass einzelne derselben beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in ihre ätherische Lösung als Salzsäure-Verbindungen ausfallen, während andere erst beim Verdunsten ihrer mit Salzsäuregas gesättigten Aetherlösungen die trocknen Hydrochlorate liefern: Aber alle diese Angaben stellen sich so dar, als ob zur Bildung dieser salzsauren Salze die Gegenwart von Wasser absolut ausgeschlossen sein müsste. Das ist aber durchaus nicht der Fall, vielmehr lösen sich alle die Ketoxime, die ich bis jetzt unter Händen gehabt habe, in wässriger Salzsäure auf, so dass man bei einigen derselben diese Reaction zu ihrer Reinigung, namentlich zur Trennung von den Ketonen vortheilhafter, als die Auflösung in Alkali benutzen kann. Löst man ein Ketoxim, und wir haben solche der verschiedensten Arten dieser Reaction unterworfen, in möglichst wenig Alkohol auf, fügt dann soviel Wasser hinzu, dass eine so ziemlich vollständige Ausscheidung bewirkt ist, und tropft nun in die Emulsion concentrirte Salzsäure, so erhält man nach Zugabe der nöthigen Menge Säure, die natürlich von der Menge des Oxims und des Wassers abhängig ist, wenn das Oxim rein ist, vollkommen klare Auflösung, aus der sich das Oxim durch Soda wieder ausscheiden, und durch

Ausschütteln mit Aether unverändert wieder gewinnen lässt. Platindoppelsalze haben bis jetzt aus diesen Lösungen nicht erhalten werden können.

Dass in den Oximen der rein fetten Ketone natürlich der Ketoximrest mit der Structur: C=N.OH anzunehmen ist, wird, auch wenn das Vorkommen dieser Structurform für alle anderen Ketoxime, die einen aromatischen Ketonrest enthalten, mit absoluter Sicherheit ausgeschlossen wäre, doch durchaus nicht als ein Widerspruch erscheinen können; ebenso wenig wie die Fähigkeit dieser rein fetten Ketoxime, wenn sie zwei verschiedene Alkyle enthalten, nicht nur in einem Sinn Umlagerung zu erleiden, sondern beide möglichen Säure-Alkylamide neben einander entstehen zu lassen, — irgend wie als etwas Besonderes, etwa gar als ein das Vorhandensein zweier verschiedener Oximmodificationen voraussetzender Nachweis aufgefasst werden kann. —

In gleicher Weise sind die für die Constitution der Oxime von Ketonen abgeleiteten Schlussfolgerungen und Regelmässigkeiten durchaus nicht ohne Weiteres verbindlich für die Auffassung der Oxime von Aldehyden; und wenn auch wirklich das oben für das Acetophenonoxim Ausgeführte für alle gemischten alkyl-aromatischen Ketone strengste Geltung hat, dass sie nämlich Alle nur in einer Modification existiren, insofern in ihnen immer die Structur der Wechselbindung von Oximgruppe mit Benzolkern eintritt, so braucht das Gleiche noch lange nicht auch für die Oxime der aromatischen Aldehyde zu gelten. Vielmehr kann man sich, ohne im Geringsten eine Inconsequenz in der Schlussfolgerung zu begehen, sehr wohl vorstellen, dass diese Aldoxime alle auch in der zweiten Structurform, z. B. das Oxim des Benzaldehyds auch entsprechend der folgenden Constitutionsformel:



existenzfähig sind und existiren, und dass sie sich durch diese Eigenschaft nicht weniger characteristisch von den Ketoximen unterscheiden, wie durch ihre Eigenschaft,

unter bestimmten Umständen sich in Wasser und Nitrile zu zerlegen: eine Fähigkeit, deren Analogie, in Alkohole und Nitrile zu zerfallen, bekanntlich den Oximen der fettaromatischen Ketone gleichfalls abgeht.

Nicht anders steht es endlich um die isomeren Oximderivate der aromatischen α-Ketoncarbonsäuren, gewisser α-Diketone u. s. w. Sobald die mit einem Ketoximrest in Verbindung stehende Gruppe ihrer Zusammensetzung nach einer Bindungsumsetzung mit der Kohlenstoff-Stickstoffbindung des Ketoxims fähig ist, wird eine derartige Bindungsumsetzung den Grund für Isomerieerscheinungen abgeben können. Dass dieses aber immer in ganz gleicher Weise, gewissermassen nach derselben Schablone erfolgen müsse und nicht im einzelnen Fall je nach der Natur der betreffenden Gruppe auch in ganz anderem Sinne erfolgen könne, wird sich ebenso wenig behaupten lassen, wie andererseits die Möglichkeit, dass in manchen Fällen auch die Ketoximstructur: $C=N.OH$, trotz der zu einer Bindungsumlagerung gebotenen Gelegenheit, unverändert bestehen bleiben kann, als ein für alle Mal und absolut ausgeschlossen betrachtet werden darf.

Für die verschiedenen Gruppen von Oximen wird man daher die speciellen Eigenschaften der Isomeren, die genetischen Beziehungen derselben u. s. w. in Betracht ziehen müssen, um im einzelnen Fall die Constitutionsfrage zu entscheiden. Dass in den verschiedenen Klassen von Ketoximen die Verhältnisse der einzelnen Isomeren zu einander, wie die Verschiedenheiten derselben gegeneinander nicht immer des gleichen Grades und ebenso wenig der gleichen Art sind, das dürfte schon unsern heutigen Erfahrungen gegenüber nicht zu verkennnen sein. — Ob dabei nicht auch in manchen Fällen, in denen es sich nur um Verschiedenheiten physikalischer Eigenschaften handelt, vielleicht sogenannte Stereoisomerie anzunehmen berechtigt erscheinen wird, das mag vor der Hand dahingestellt bleiben. Hier sollte nur gezeigt und von Neuem hervorgehoben werden, dass unsere Structurchemie sehr wohl im Stande ist, für alle die in chemischen Reactionen sich kundgebenden Isomerieerscheinungen von Oximen in

einfacher, ungezwungener und verständlicher Weise eine in jeder Hinsicht genügende Erklärung auf die Structurverschiedenheit der Isomeren zu begründen, und dass die wiederholt ausgesprochene Behauptung:

„Es sei für diese Isomerieerscheinungen der Ketoxime keine andere Erklärung, als die auf stereochemischem Wege möglich,"

zweifellos mit dem wirklichen Sachverhalt nicht übereinstimmt.

Wenn es hiernach die Minunni'sche Hypothese als selbstverständlich erscheinen lässt, warum ein Alkyl als Ketonrest nicht in gleicher Weise, wie ein aromatischer Rest oder wie eine Carboxylgruppe u. s. w. die Veranlassung zu Isomerieerscheinungen bieten kann, — so bleibt noch die nicht minder wichtige und interessante Beobachtung hier kurz mit einigen Worten zu besprechen, dass Alkylreste, bis jetzt nachgewiesenermassen vor Allem Methylreste, auch als Seitenketten am Benzolkern unter bestimmten Umständen einen ganz eigenthümlichen Einfluss auf die Reaction zwischen Hydroxylamin und Ketonen gewinnen können: nämlich die Oximbildung ganz zu verhindern, wenn sie am Benzolkern die beiden, zur Bindung des Ketoncarbonyls in Orthobeziehung befindlichen Stellen einnehmen. — Nach einer einfachen Erklärung für diese höchst merkwürdige Thatsache zu suchen, dürfte vor der Hand wohl kaum ein Resultat versprechen, zumal wir ja gegenwärtig noch nicht einmal wissen, ob es überhaupt gerade Alkylreste sein müssen, und ob nicht vielmehr auch andere Substituenten — etwa Halogene, wie nach manchen Beobachtungen zu vermuthen, vielleicht auch aromatische Seitenketten u. a. m. — im Stande sind, den gleichen Effekt hervorzubringen, sobald sie nur die betreffenden Orthostellen des Benzolringes einnehmen; so dass also event. nicht die Natur der Alkylreste als solcher in Betracht käme, sondern nur das Besetztsein der Orthostellungen durch bestimmte Substituenten den wirklich massgebenden Factor für das Ausbleiben der Oximbildung ausmachte. —

Muss es demnach mindestens als verfrüht erscheinen, aus

den bisher in dieser Hinsicht bekannt gewordenen Erscheinungen überhaupt eine specifische Eigenschaft der Alkyle ableiten zu wollen, so kann die Bestimmtheit und Sicherheit, mit der die Stickstoffstereochemie[1]) sich daraus für ihre Hypothese

„von der abstossenden Wirkung der Alkyle auf das Hydroxyl der Oximgruppe in Ketoximen"

eine Stütze construirt, — eben nur als ein vorzüglicher Maassstab zur Beurtheilung des wissenschaftlichen Werthes und der Zuverlässigkeit dieser ganzen Anschauungsweise empfohlen werden. — Im Ganzen wird man sich gegen diese Methode, auf einige vereinzelte, unfertige und noch unsichere Beobachtungen hin die Grundlage einer ganzen neuen Theorie aufbauen zu wollen, kaum schärfer und treffender aussprechen können, als es jüngst V. Meyer und Auwers[2]) gegenüber Hantzsch und Kraft gelegentlich der Discussion über die Hydrazinderivate der Oxime — leider allerdings nur in Beziehung auf diese Hydrazide — gethan haben. Ohne hier in die Einzelheiten dieser, namentlich für den dem stereochemischen Rüstzeug Fernerstehenden, ausserordentlich interessanten und nicht minder lehrreichen Controverse einzugehen, muss aus derselben doch ein Punkt besonders hervorgehoben werden, der desshalb von hervorragender Bedeutung ist, weil er zur Evidenz zeigt, wie wenig einig, um nicht zu sagen, wie wenig klar sich die Hauptvertreter der Stickstoffstereochemie selbst über den Begriff der sogenannten stereochemischen Isomerie sind. Denn nachdem in der citirten Abhandlung S. 4227 die Gründe aufgezählt sind, welche Hantzsch und Kraft[3]) speciell zum Nachweis der Structuridentität ihrer „neuen raumisomeren Hydrazone" mit folgenden Worten geltend gemacht haben:

„Morphologisch sind die beiden Isomeren eigentlich gar nicht zu unterscheiden. Sie erscheinen selbst bei starker Vergrösserung beide als gleichartig undeutlich krystallinische Pulver." „Auch dieser Umstand spricht wieder gegen die Structurisomerie, aber für die oben aufgeführten Stereoformeln, denen zufolge die beiden Körper einander sehr ähnlich sein müssen."

kommen V. Meyer und Auwers zu dem Schluss:

[1]) Ber. 24, 4025, 4058. [2]) Das. S. 4225 ff. [3]) Das. S. 3527.

„Wenn dieser Satz richtig wäre, dann dürfte Hantzsch z. B. die verschiedenen Benziloxime sicher nicht als stereoisomere Körper betrachten, u. s. w.“

Und doch haben V. Meyer und Auwers erst kurz vorher in ihrer Entgegnung[1]) gegen mich

1. „die gleiche Löslichkeit zweier Verbindungen in verdünnten Alkalien, und zwar beider mit gelber Farbe,“
2. „die Schwerlöslichkeit der Alkalisalze beider in concentrirter Lauge,“
3. „die Leichtigkeit, mit der Beide methylirt, benzylirt und in Säureester übergeführt werden,“
4. „die Fähigkeit der Säureester Beider, bei gleicher Behandlung die ursprünglichen Verbindungen zu regeneriren.“

als besondere Merkmale, ich weiss nicht recht, ob mehr gegen die Structurisomerie, oder mehr für die stereochemische Isomerie ausdrücklich hervorgehoben.

Es ist allerdings sehr zu bedauern, dass Hantzsch und Kraft uns in ihrer Hydrazonarbeit nicht darüber aufgeklärt haben, warum den von ihnen abgeleiteten Stereoformeln zufolge die beiden isomeren Formen ihres neuen Hydrazones einander in morphologischer Hinsicht so sehr ähnlich sein müssen! Und ebenso wird man sich darüber wundern müssen, dass Hantzsch und Kraft es als einen „erheblichen Unterschied in chemischer Hinsicht“ bezeichnen, dass

„die alkoholischen Lösungen der einen Hydrazonform sich leichter braun färben, es bisweilen zuerst ölig abscheiden und unter Umständen vollständig verschmieren, besonders wenn das Hydrazon nicht ganz rein war.“

Freilich grosse Bedeutung scheinen auch Hantzsch und Kraft diesem letzteren Unterschied in der Verharzung als einer chemischen Eigenschaft doch wieder nicht zuzuschreiben, denn bereits wenige Zeilen weiter unten sprechen sie von der

„Identität der chemischen Reactionen der beiden Hydrazonformen“.

---

[1]) Ber. 24. 3269.

Weit wichtiger indess und in jeder Hinsicht bemerkenswerther ist es, dass Hantzsch und Kraft diese Identität der chemischen Reactionen hier geradezu als den wesentlichen Grund anführen,

„in Folge dessen die beiden aus Anisylphenylketonchlorid und Phenylhydrazin entstandenen, auch äusserlich einander sehr ähnlichen Produkte vom Schmelzpunkt 132° und 90° structuridentische, d. i. raumisomere Hydrazone sind.“ —!

Mit diesem Satz ist, im schroffsten Gegensatz zu der bis dahin von Hantzsch vertretenen, sogenannten stereochemischen Ansicht, als unvermeidliche Consequenz zugegeben, dass in solchen Isomeriefällen, in denen die isomeren Produkte in ihren chemischen Eigenschaften Unterschiede zeigen, Raumisomerie nicht vorliegen kann, sondern Structurverschiedenheit angenommen werden muss; das heisst aber mit anderen Worten ausgedrückt, dass bei gleicher chemischer Bindung der einzelnen Elementarbestandtheile in einem Molekül durch die verschiedene Lagerung des einen oder anderen Bestandtheiles im Raume nur physikalische, nicht aber chemische Verschiedenheiten bedingt sein können. Wird aber dieses Princip, wie es hier von Hantzsch ausdrücklich geschehen ist, anerkannt, dann muss für die Lehre von denjenigen Isomerieerscheinungen, welche auf stereometrische Verhältnisse innerhalb structuridentischer Moleküle zurückgeführt werden können, die Bezeichnung:

„Stereochemie“,

da diese Verhältnisse für die chemischen Reactionen dieser Moleküle ohne Einfluss sind, als unzutreffend erscheinen und fallen gelassen werden.

Freiburg i. B., März 1892.

CIII. Ueber die Alkylderivate der Chinaalkaloide;

von

Ad. Claus.

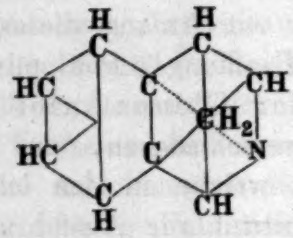
In dem heute mir zugekommenen Heft V der Berichte finde ich S. 880 einen Aufsatz von Freund und Rosenstein, in welchem ein Dimethylcinchonin als Derivat des von mir und Müller seiner Zeit dargestellten Methylcinchonins beschrieben wird. Die Verfasser glauben, meine Untersuchungen über diesen Gegenstand aufnehmen zu dürfen, weil seit mehr als zehn Jahren eine weitere Publication nicht erfolgt sei. Diese Schlussfolgerung kann ich jedoch nicht als berechtigt zugeben, da diese Entdeckung und Untersuchung der sogenannten monoalkylirten Chinaalkaloide nicht etwa eine vereinzelte und für sich abgeschlossene Arbeit repräsentirt, sondern vielmehr nur ein Glied einer grösseren Reihe von Untersuchungen bildet, welche seit nahezu 15 Jahren ununterbrochen mich und einen grossen Theil meiner Schüler beschäftigen! Und wenn es Freund und Rosenstein wirklich entgangen sein sollte, dass die sämmtlichen Untersuchungen über Chinolin, Isochinolin und verschiedene andere tertiäre Basen, welche in den letzten zehn Jahren aus meinem Laboratorium veröffentlicht wurden, einzig aus der Absicht und zu dem Zweck angestellt worden sind, um Anhaltspunkte zur Erklärung dieser alkylirten tertiären Basen zu gewinnen, welche ans den Monohalogenalkyl-Additionsprodukten der Chinaalkaloide unter der Einwirkung von Kalilauge erhalten werden, so hätten sie sich jedenfalls durch Einsicht der in den letzten zehn Jahren erschienenen und in jeder Universitätsbibliothek zugänglichen Freiburger Dissertationen und ebenso, vielleicht noch einfacher, durch eine Anfrage bei mir darüber informiren können, dass ich die Untersuchungen über diese Alkylderivate der Chinaalkaloide durchaus nicht aufgegeben oder unterbrochen habe und noch weniger sie aus der Hand zu geben gesonnen bin.

Im Gegentheil bin ich gerade in dem letzten Jahre mit denselben zu einem gewissen Abschluss derart gekommen, dass gerade die von Freund und Rosenstein in Beschlag

genommenen tertiären monoalkylirten Basen für die Weiterverfolgung meiner Arbeiten über die Chinaalkaloide als besonders wichtig wieder in den Vordergrund treten: Und in den Händen der Redaction von Liebig's Annalen befindet sich — wie ich schon neulich anzudeuten Gelegenheit hatte — seit Anfang dieses Jahres eine ziemlich ausgedehnte Abhandlung[1]) von mir unter dem Titel: „Zur Kenntniss der Chinaalkaloide", in welcher ich die Resultate der verschiedenen, auf diesen Gegenstand bezüglichen Arbeiten, welche in den letzten acht bis zehn Jahren in meinem Institut zur Ausführung gekommen sind, zusammengestellt habe. — Soweit sich diese Resultate auf die Monoalkylderivate der Chinaalkaloide beziehen, ist durch dieselben auf Grund der von mir und Edinger mit dem Isochinolin ausgeführten Untersuchungen festgestellt, dass dasjenige Stickstoffatom der Chinaalkaloide, an welchem die Addition des ersten Halogenalkyl-Moleküles erfolgt, nicht die Bindung und die Funktionen eines Chinolin-Stickstoffatomes, wie man es bisher wohl anzunehmen pflegte, haben kann, sondern sich in denselben, oder wenigstens sehr ähnlichen Structurverhältnissen bei finden muss, wie sie für die Beziehungen des Stickstoffs im Isochinolin und im Pyridin zu constatiren sind. Des Weiteren haben unsere Untersuchungen zur Evidenz ergeben, dass die tertiären sogenannten Alkylderivate, welche aus den Halogenalkylaten des Pyridins, des Isochinolins und somit auch der Chinaalkaloide durch Kali gebildet werden, ihren Eigenschaften nach nicht als gewöhnliche Alkyl-Substitutionsprodukte und derart entstanden erscheinen können, dass der einwerthige Alkylrest ein Wasserstoffatom der Muttersubstanz ersetzt hätte; Und ich bin so zu der Ansicht geführt worden, dass zur Bildung dieser sogenannten alkylirten tertiären Basen der aus dem Halogenalkyl bei Abspaltung von Halogenwasserstoff bleibende zweiwerthige Alkylidenrest an Stelle der

[1]) Diese Abhandlung ist auf dem Umschlag des am 23. Januar geschlossenen Heftes von Bd. 267 der Ann. angekündigt; und, wie ich vermuthe, hat diese Ankündigung den Hrn. Freund und Rosenstein die Veranlassung zu ihrer vorläufigen Notiz gegeben.

inneren Bindung des Stickstoffatomes mit einem Kohlenstoffatom in den Pyridinring getreten ist, wie es für den einfachsten Fall des sogenannten Methylisochinolines das folgende Schema zur Veranschaulichung bringt:



Wie man sieht, bin ich mit dieser Definition des die sogenannte Alkylirung der Chinaalkaloide bewirkenden Vorgangs an dem Ziel angelangt, zu dessen Erreichung all die Untersuchungen über das Verhalten der verschiedensten tertiären Basen unternommenen wurden; und wenn diese Arbeiten allerdings eine schöne Reihe von Jahren in Anspruch genommen und mich während dieser Zeit selbstredend von dem speciellen Studium der Alkylenderivate der Chinaalkaloide selbst abgezogen haben, so wird man es begreiflich finden, dass ich jetzt, wo ich diesem Untersuchungsgebiet die so lange erstrebte wissenschaftliche Grundlage endlich geschaffen habe, um so weniger daran denken kann, auf seine Weiterbearbeitung zu verzichten, je mehr Zeit und Mühe ich zur Erreichung dieses ersten Zieles habe aufwenden müssen.

In diesem Sinne wird mir Niemand mein Recht streitig machen können, wenn ich den Herren Freund und Rosenstein auf den Schlusspassus ihrer Notiz (Ber. 25, 882) erwidere, dass ich nicht in der Lage bin, ihnen die Fortsetzung der von ihnen in der irrthümlichen Annahme, ich hätte darauf verzichtet, begonnenen Versuche zu überlassen, dass ich vielmehr dieses von mir erschlossene und seitdem niemals verlassene Arbeitsgebiet zunächst noch für mich selbst beanspruche. —

Freiburg i. B., 31. März 1892.

Ueber die Reduction des Kaliumplatin-Sulfostannats und über ein neues Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins, das Kalium-Sulfoplatosat;

von

R. Schneider.

Das Kaliumplatin-Sulfostannat hat für den Verf. eine besondere Bedeutung, insofern es in der langen Reihe der von ihm untersuchten Sulfosalze das erst beobachtete und somit dasjenige ist, das für die Darstellung aller übrigen gewissermassen den Ausgangspunkt gebildet hat.

Veranlassung, auf dasselbe noch einmal zurückzukommen, gaben zahlreiche, im Laufe der letzten Jahre gemachte Beobachtungen theils über die zweckmässigste Darstellung des Präparates, theils und besonders über das Verhalten desselben unter der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs bei höherer Temperatur. Zwar hatte die frühere Untersuchung[1]) auf das letztere Verhalten bereits Rücksicht genommen, doch war der Gegenstand damals nicht soweit verfolgt worden, dass aus den beobachteten Thatsachen ein sicherer Schluss auf den wahren Verlauf der Reduction hätte gezogen werden können.

Was zunächst die Darstellung des qu. Sulfosalzes betrifft, so haben wiederholte Versuche gezeigt, dass dasselbe nicht nur leichter und sicherer, sondern auch von weit schönerer Beschaffenheit erhalten wird, wenn man sich bei der Beschickung des Tiegels anstatt der früher (l. c.) angegebenen der folgenden Verhältnisse bedient: 1 Thl. Platinschwamm, 2 Thl. Zweifach-Schwefelzinn (Musivgold), 6—8 Thl. trocknes kohlensaures Kali und 6—8 Thl. Schwefel. Das innige Gemenge dieser Stoffe ist Anfangs bei gelinder, später bei verstärkter Hitze (über dem Gebläse) zu schmelzen und die Schmelze etwa zehn Minuten in gleichmässigem Fluss zu erhalten.

Die erkaltete Schmelze liefert bei der Behandlung mit Wasser — unter Hinterlassung des Kaliumplatin-Sulfostan-

[1]) Pogg. Ann. 138, 612.

nats — eine intensiv braune Lösung, die den Ueberschuss des angewandten Zweifach-Schwefelzinns und einen Theil des Platins (beide unter der Form von löslichen Sulfosalzen) enthält. Dieselbe giebt beim Uebersättigen mit Salzsäure einen starken, hellrehbraunen Niederschlag, ein Gemenge von viel Zweifach-Schwefelzinn und wenig Zweifach-Schwefelplatin. Bei der Behandlung dieses durch Decantiren ausgewaschenen Niederschlages mit conc. Salzsäure wird das Schwefelzinn (unter Zersetzung) gelöst, das unzersetzt bleibende Schwefelplatin kann nach dem Auswaschen und Trocknen zu neuen Schmelzungen benutzt werden.

Das nach der Erschöpfung der Schmelze mit Wasser hinterbliebene Sulfostannat bildet, völlig ausgewaschen, ein dunkelcochenillerothes, aus lauter lebhaft glänzenden, scharf begrenzten hexagonalen Blättchen bestehendes Krystallpulver.

Diese Krystallblättchen, von denen diejenigen, die sich in die obere Schicht der Schmelze eingelagert finden, am grössten und besonders schön ausgebildet zu sein pflegen, erscheinen unter dem Mikroskope nur in den dicksten Exemplaren undurchsichtig und schwarzbraun, die weniger dicken dagegen sind mit prachtvoll granatrother, die dünnsten mit röthlichgelber Farbe durchscheinend, schon bei 50—60facher Vergrösserung ein mikroskopisches Bild von blendender Schönheit darbietend.

Das Präparat von dieser Beschaffenheit kann in gut verschlossenen, wenn auch lufthaltigen Gefässen längere Zeit aufbewahrt werden, ohne eine bemerkenswerthe Veränderung zu erfahren.

Wie der Verf. früher (l. c.) angegeben hat, verliert das Kaliumplatin-Sulfostannat beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth $^2/_3$ seines Schwefelgehaltes, der dabei als Schwefelwasserstoff entweicht.

So einfach dies Verhältniss auch erscheint, so ist es doch nicht leicht, in den eigentlichen Verlauf der Reduction und in die Zusammensetzung des Reductionsrückstandes klare Einsicht zu gewinnen. Der Verf. bekennt offen, dass die Deutung, die bei seiner früheren Veröffentlichung diesen Reductionserscheinungen zu geben versucht worden ist, ihn selbst nicht ganz befriedigt hat, besonders desshalb nicht, weil dabei die

Annahme gemacht war, der Rückstand möge gemäss der Gleichung

$$K_2S, PtS, PtS, PtS\}SnS_2 + 8H = 4H_2S + K_2S, PtS + 2Pt + Sn$$

neben reducirtem Platin und Zinn ein Sulfosalz von der Formel K_2S, PtS enthalten, — eine Annahme, die sich mit dem sonstigen, damals bekannten Verhalten des Einfach-Schwefelplatins nicht in genügendem Einklange zu befinden schien.

Auf Grund neuerer Beobachtungen, über die im Folgenden berichtet werden soll, ist der Verf. indess zu dem Schlusse gelangt, dass die früher versuchte Deutung der Erscheinungen im Wesentlichen richtig gewesen ist; dieselbe bedarf daher nicht sowohl einer Berichtigung, als vielmehr nur der näheren experimentellen Begründung.

Zur Aufklärung des wahren Sachverhalts sind die folgenden drei Versuche angestellt worden.

Versuch I.

Da das jetzt vorliegende Präparat nach einem von dem früheren etwas abweichenden Verfahren dargestellt war, so kam es zunächst darauf an, die Identität desselben mit dem früher untersuchten ausser Zweifel zu stellen.

0,853 Grm. Substanz (bei 100° getr.), bis zur dunkeln Rothgluth im Wasserstoffstrome erhitzt, solange noch Schwefelwasserstoff auftrat, verloren 0,112 Grm. = 13,13 % Schwefel. Dieser Schwefelverlust stimmt mit dem früher beobachteten (13,09%) nahezu überein und er beträgt wie dieser fast genau $^2/_3$ vom Gesammtgehalte. (Der Theorie würden 13,18 % entsprechen.)

Im Reductionsrückstande, einem dichten, dunkel graubraunen Pulver, wurden nur das Kalium und das Platin genau bestimmt; nach bekannten Methoden wurden erhalten 0,129 Grm. Chlorkalium und 0,512 Grm. Platin.

Diese Zahlen (im Verein mit dem bei der Reduction beobachteten Verlust) beweisen, dass das vorliegende Präparat die Zusammensetzung des früher untersuchten besitzt.

	Berechnet nach $K_2S, 3PtS\}SnS_2$ [1]):	Gefunden:	Aeltere Analyse:
Kalium	8,06 %	7,94 %	7,90 %
Platin	60,02 „	60,03 „	60,55 „
Zinn	12,15 „	—	12,07 „
Schwefel	19,77 „	—	19,71 „.
	100,00 %		

[1]) Die geringe Abweichung dieser Zahlen von den früher (l. c.) mitgetheilten erklärt sich daraus, dass jetzt das inzwischen (durch Seubert) berichtigte Atomgewicht des Platins (194,3) in Rechnung gestellt worden ist.

Bei der Behandlung des Reductionsrückstandes mit luftfreiem Wasser fand sich bestätigt, dass derselbe nur wenig Lösliches abgiebt, doch zeigte sich zugleich, was früher der Beobachtung entgangen war, dass der deutlich alkalisch reagirende, Anfangs röthlichgelbe wässrige Auszug sich bei Berührung mit der Luft braun, allmählich ganz intensiv dunkelbraun färbte, und dass aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure ohne bemerkbare Schwefelwasserstoff-Entwicklung schwarzbraune Flocken von Zweifach-Schwefelplatin (fast frei von Schwefelzinn) gefällt wurden.

Diese Farbenveränderung des wässrigen Auszuges an der Luft liess mit Wahrscheinlichkeit auf den Uebergang einer niedrigeren in eine höhere Schwefelungsstufe des Platins zurückschliessen.

Versuch II.

0,911 Grm. Substanz (bei 100° getr.), im Glasrohr auf einem Porzellanschiffchen bei dunkler Rothgluth der Wirkung des Wasserstoffs ausgesetzt, verloren 0,119 Grm. = 13,06 % Schwefel.

Der Reductionsrückstand wurde in einem engen Cylinderglase wiederholt mit (je 5—6 Ccm.) luftfreiem Wasser (unter Wasserstoff) behandelt. Die Anfangs erhaltenen concentrirteren Auszüge zeigten Madeirafarbe, die späteren, immer stärker verdünnten erschienen lichtgelb. Die Behandlung wurde solange fortgesetzt, bis der letzte Auszug fast farblos erschien.

Die vom Bodensatz durch vorsichtiges Decantiren getrennten Auszüge färbten sich an der Luft allmählich so intensiv dunkelbraun, dass die Flüssigkeit, obgleich noch völlig klar, in stärkeren Schichten fast undurchsichtig erschien.[1]) Dieselbe wurde, als keine weitere Dunkelung eintrat, von einem ganz geringen Bodensatz (beim Decantiren mit übergegangen) abfiltrirt und das Filtrum vollständig ausgewaschen.

Auf dasselbe Filtrum wurde später der Rückstand übertragen, nachdem er zuvor im Cylinderglase mehrere Male mit verdünnter Salzsäure (unter Luftabschluss) behandelt worden war. Die sauren Auszüge wurden für sich aufgefangen.

1. *Der wässrige (braungewordene) Auszug* gab beim vorsichtigen Uebersättigen mit verdünnter Salzsäure — wobei wiederum nicht die geringste Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfand — Anfangs eine braune

[1]) Es liess sich deutlich beobachten, dass die Dunkelfärbung von der Oberfläche ausging und sich von da langsam durch die ganze Flüssigkeit verbreitete. Diese Erscheinungen erinnern äusserlich an jene, die eine der Luft ausgesetzte ammoniakalische Lösung von Kobaltoxydulsalzen darbietet.

Trübung, allmählich eine schwarzbraune Fällung von Zweifach-Schwefelplatin. Dieselbe wog nach dem Trocknen im Vacuum 0,061 Grm. und erfuhr beim Glühen einen Verlust von 0,015 Grm. = 1,65 % Schwefel unter Hinterlassung von 0,046 Grm. = 5,05 % Platin, was der Formel PtS_2 fast genau entspricht.

Aus dem von Platin befreiten farblosen Fliltrat wurden 0,124 Grm. Kaliumsulfat (= 6,07 % Kalium) abgeschieden.

2. *Der farblose saure Auszug* gab 0,0385 Grm. Kaliumsulfat (= 1,93 % Kalium).

3. *In dem mit Wasser und Salzsäure erschöpften Rückstande,* einem grauen, mit weissen Punkten untermengten Pulver, wurde, da es sich bei diesem Versuche wesentlich um die Bestimmung der in Lösung gegangenen Stoffe sowie um das Verhältniss des gelösten zu dem im Rückstande hinterbliebenen Platin handelte, nur das Platin genau bestimmt. Es wurden erhalten 0,504 Grm. = 55,32 % Platin.

Die Versuchsergebnisse waren also in übersichtlicher Zusammenstellung diese:

	K	Pt	Sn	S
Bei der Reduction in H entwichen . .	—	—	—	31,06 %
Dem Red.-Rückst. durch H_2O entzogen	6,07 %	5,05 %	—	1,65 „
Dem Red.-Rückst. durch HCl entzogen	1,93 „	—	—	—
Im unlösl. Rückstande gefunden . .	—	55,32 „	—	—

Versuch III.

0,945 Grm. (einer besonderen Darstellung) verloren bei der Reduction im Wasserstoffstrome 0,124 Grm. = 13,12 % Schwefel.

Der Reductionsrückstand wurde ebenso behandelt wie bei Versuch II, doch wurde der mit Wasser und Salzsäure erschöpfte Rest auf seine sämmtlichen Bestandtheile untersucht.

1. *Wässriger Auszug.*

Das daraus durch Salzsäure gefällte Schwefelplatin gab bei der Analyse 0,0475 Grm. = 5,02 % Platin und 0,113 Grm. schwefelsauren Baryt = 1,65 % Schwefel. Das vom Schwefelplatin getrennte Filtrat gab 0,1265 Grm. Kaliumsulfat (= 6 % Kalium).

2. *Saurer Auszug.*[1])

Es wurden daraus abgeschieden 0,041 Grm. Kaliumsulfat = 1,95 % Kalium.

3. *Unlöslicher Rückstand.*

Derselbe gab 0,522 Grm. = 55,24 % Platin, 0,143 Grm. Zinnsäure = 11,91 % Zinn und 0,340 Grm. schwefelsauren Baryt (einschliesslich 0,035 Grm., aus dem sauren Auszuge gefällt) = 4,94 % Schwefel.

[1]) Es verdient erwähnt zu werden, dass in diesen sauren Auszug kleine Mengen von Schwefelsäure überzugehen pflegen, — eine Erscheinung, die sich aus der grossen Neigung des mit Salzsäure erschöpften Rückstandes, aus der (kaum ganz abzuschliessenden) Luft Sauerstoff aufzunehmen, hinreichend erklärt. Im vorliegenden Falle wurden aus dem sauren Auszuge 0,035 Grm. schwefelsaurer Baryt gefällt; die dem entsprechende Schwefelmenge wurde dem im Rückstande gefundenen Schwefelgehalte zugefügt.

Die Ergebnisse waren demnach folgende:

	K	Pt	Sn	S
Bei der Reduction in H entwichen . . .	—	—	—	15,12 %
Dem Red.-Rückstande durch H_2O entzogen	6,00 %	5,02 %	—	1,65 „
Dem Red.-Rückstande durch HCl entzogen	1,95 „	—	—	—
Im unlösl. Rückstande gefunden	—	55,24 „	11,91 %	4,94 „
	7,95 %	60,26 %	11,91 %	19,71 % = 99,83
$K_2S, 3PtS \mid SnS_2$ enth. in 100 Thln. . . .	8,06 „	60,02 „	12,15 „	19,77.

Ein Blick auf die unter Versuch II und III gegebenen Zahlenübersichten lässt ohne Weiteres erkennen,

1. dass dem Reductionsrückstande vom Kaliumgehalte der ursprünglichen Verbindung nahezu $^3/_4$ durch Wasser entzogen werden, während $^1/_4$ erst durch Salzsäure ausgezogen wird;

2. dass die in den wässrigen Auszug übergehende Platinmenge nur etwa $^1/_{12}$ des Gesammtgehaltes der Verbindung an Platin beträgt;

3. dass das Verhältniss, in dem sich Platin und Schwefel im wässrigen Auszuge vorfinden, sehr nahe durch die Zeichen Pt:2S ausgedrückt ist (194,3 : 64 = 5 : 1,65, vergl. oben);

4. dass der im Reductionsrückstande enthaltene Schwefel zu $^1/_4$ in den wässrigen Auszug übergeht, zu $^3/_4$ dagegen in dem mit Wasser und Salzsäure erschöpften Rest hinterbleibt.

Es war nicht leicht, eine allen diesen Verhältnissen gleichmässig Rechnung tragende Deutung zu finden. Der Verf. ist endlich bei der folgenden, als der nach seinem Dafürhalten annehmbarsten stehen geblieben.

Was zunächst die frühere Angabe betrifft, wonach das in Rede stehende Sulfosalz beim Erhitzen im Wasserstoffstrome bis zur dunklen Rothgluth $^2/_3$ seines Schwefelgehaltes verliert, so hat dieselbe durch die vorstehenden Versuche ihre volle Bestätigung erfahren, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

$^2/_3$ vom Schwefelgehalte des Sulfosalzes betragen:	Beobachteter Verlust		
	Vers. I:	Vers. II:	Vers. III:
13,18 %	13,13 %	13,06 %	13,12 %

Es steht demach ausser Zweifel, dass unter den angegebenen Versuchsbedingungen von den sechs Atomen Schwefel, die in einem Molekül des ursprünglichen Sulfosalzes enthalten sind, bei der Reduction vier ausscheiden und folglich zwei im Reductionsrückstande hinterbleiben. Dass von diesen beiden Schwefelatomen das eine an Kalium gebunden ist, darüber

kann ein Zweifel nicht obwalten; zweifelhaft könnte nur erscheinen, ob das andere an Zinn oder an Platin gebunden zu denken sei.

Schon allein die Thatsache indess, dass dem Reductionsrückstande bei der Behandlung mit Wasser kein (oder doch nur Spuren von) Zinn, wohl aber (ausser dem K_2S) ein nicht unerheblicher Theil des Platins entzogen wird, weist mit Deutlichkeit darauf hin, dass das im ursprünglichen Sulfosalz enthaltene Zinnsulfid durch Wasserstoff vollständig zu Metall reducirt wird, während ein Theil und zwar nahezu ein Molekül des Einfach-Schwefelplatins — eben weil mit K_2S zum Sulfosalz verbunden — der reducirenden Einwirkung des Wasserstoffs widersteht.[1])

Diese Betrachtungen führen zu dem Schluss, dass — wie die Zersetzungsgleichung

$$K_2S, 3PtS\}SnS_2 + 8H = 4H_2S + K_2S, PtS + 2Pt + Sn$$

es zur Anschauung bringt — im Reductionsrückstande neben reducirtem Platin und Zinn ein Sulfosalz von der Formel

$$K_2S, PtS \text{ oder } K_2PtS_2$$

d. h. *Kalium Sulfoplatosat* als wesentlicher Bestandtheil anzunehmen ist.

Zur weiteren Begründung dieser Annahme muss zunächst auf das

Verhalten des Reductionsrückstandes gegen Wasser

etwas näher eingegangen werden.

Denkt man sich 4 Mol. Kaliumplatin-Sulfostannat durch Wasserstoff reducirt, so würde nach Obigem der Rückstand ein Gemenge sein von

$$4(K_2S, PtS) + 8Pt + 4Sn.$$

Da nun dieser Rückstand, wie die Versuche II und III ausweisen, bei der Behandlung mit luftfreiem Wasser $^3/_4$ seines Kaliumgehaltes, d. h. 6 Atome, dagegen nur 1 Atom Platin (also nur $^1/_{12}$ vom Gesammtgehalte) abgiebt, so gewinnt es ganz den Anschein, als wenn das Kalium-Sulfoplatosat unter der Einwirkung einer relativ grossen Wassermenge zunächst eine Spaltung in ein basisches lösliches und ein saures unlösliches Sulfosalz erfahre[2]), etwa im Sinne der Zeichen

[1]) Es muss wiederholt daran erinnert werden, dass die Sulfurete schwerer Metalle sich in ihren Sulfosalzen beim Erhitzen in Wasserstoffgas keineswegs immer so verhalten, wie wenn sie im unverbundenen Zustande der Wirkung dieses Gases ausgesetzt werden. Wie das Antimonpentasulfid im Schlippe'schen Salze und das Indiumsulfid im Kalium-Indiumsulfid selbst bei Glühhitze im Wasserstoffstrome unreducirt bleiben, so im vorliegenden Falle das mit Schwefelkalium zum Sulfosalz verbundene Einfach-Schwefelplatin.

[2]) Diese Spaltung könnte etwa mit jener verglichen werden, welche das neutrale Wismuthnitrat unter der Einwirkung einer grösseren Wasser-

$$K_2S, PtS$$
$$K_2S, PtS$$
$$K_2S, PtS'$$
$$K_2S, PtS$$

worin die punktirte Linie die Spaltungsgrenze andeutet und worin die je 2 mittelständigen Mol. K_2S resp. PtS als nur lose gebunden (jene an PtS, diese an K_2S) zu betrachten sind.

Das Stadium, in dem sich diese Spaltung vollzieht, wird indess schnell durchschritten, indem $^2/_3$ des in Lösung getretenen Schwefelkaliums, und zwar die beiden nur lose an PtS gebundenen Moleküle, sehr bald der zersetzenden Einwirkung des Wassers erliegen.

Aus den Untersuchungen von Thomsen[1]) und von Kolbe[2]) ist nämlich bekannt, dass Schwefelkalium (ebenso Schwefelnatrium) in verdünnter wässriger Lösung oder wenn es plötzlich mit grösseren Mengen Wasser in Berührung kommt, nicht beständig ist, sondern mehr oder weniger vollständig im Sinne der Gleichung $K_2S + H_2O = KHS + KHO$ zerfällt.

Es kann kaum zweifelhaft sein, dass im vorliegenden Falle die beiden lose gebundenen Moleküle Schwefelkalium dieselbe Zersetzung erfahren, d. h. durch Vermittlung des Wassers in je 2 Mol. Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat zerfallen. Da sich indess nach Ausweis der obigen Analysen (Versuch II und III) in dem wässrigen Auszuge nur die beiden dem Sulfosalz K_2PtS_2 angehörigen Schwefelatome und der Rest des Kaliums, d. h. 4 Atome als Kalihydrat vorfinden, so ist der Schluss nahegelegt, dass das vorübergehend entstehende Kaliumsulfhydrat schnell eine weitere Zersetzung erfahren müsse. Der Verf. ist geneigt zu glauben, dass sich dasselbe durch Vermittlung des Wassers mit den beiden im sauren Sulfosalz enthaltenen, nur lose (an K_2S) gebundenen Molekülen Einfach-Schwefelplatin in folgender Weise umsetzt:

$$2KHS + 2H_2O + 2PtS = 2H_2PtS_2 + 2KHO.^3)$$

Das so gebildete Hydrogen-Sulfoplatosat tritt dann allem

---

menge erfährt, nur mit dem wesentlichen Unterschiede, dass im vorliegenden Falle das basische Salz in Lösung geht, während das saure unlöslich abgeschieden wird.

[1]) Pogg. Ann. **140**, 497.

[2]) Dies. Journ. [2] **4**, 412.

[3]) Während das Kaliumsulfhydrat unter gewöhnlichen Umständen durch Wasser nicht zersetzt wird, scheint es bei Gegenwart von Einfach-Schwefelplatin, welches — wie die meisten Sulfurete vierwerthiger Metalle — zur Aufnahme der Elemente des Schwefelwasserstoffs sehr geneigt ist, zu einer ähnlichen Zersetzung disponirt zu werden, wie sie z. B. das Magnesiumsulfhydrat schon durch Wasser allein erfährt, indem es sich mit diesem (besonders in der Wärme) in Magnesiahydrat und freiwerdenden Schwefelwasserstoff umsetzt. Im vorliegenden Falle werden indess die Elemente des H_2S vom Einfach-Schwefelplatin zu H_2PtS_2 gebunden.

Anschein nach mit dem im sauren Sulfosalz enthaltenen, unzersetzt gebliebenen Kalium-Sulfoplatosat zu einem unlöslichen Doppelsulfosalz zusammen.

Hiernach würden bei der Behandlung des Reductionsrückstandes mit Wasser unter Luftabschluss

in Lösung gehen:	ungelöst bleiben:
$K_2PtS_2 + 4KHO$	$\underbrace{(K_2PtS_2 + 2H_2PtS_2)}_{\text{Doppelsalz}} + 8Pt + 4Sn.$

Man wolle beachten, dass diese Formelwerthe sich mit den oben S. 406 unter 1 bis 4 direct aus den Versuchen abgeleiteten Verhältnisszahlen *in völliger Congruenz* befinden, — ein Umstand, der der versuchten Deutung zur Stütze und Empfehlung gereichen dürfte.

Verhalten des wässrigen Auszuges sowie des mit Wasser erschöpften Rückstandes gegen atmosphärischen Sauerstoff und gegen Salzsäure.

Auch dies Verhalten erklärt sich an der Hand der vorstehenden Formeln in ungezwungener Weise.

1. *Der wässrige Auszug.*

Wie oben bereits angegeben ist, nimmt der gelbrothe Auszug, den der Reductionsrückstand bei der Behandlung mit Wasser *unter Luftabschluss* liefert, an der Luft eine gesättigt braune Farbe an und es wird aus dieser braunen Lösung durch verdünnte Salzsäure *ohne Entwicklung von Schwefelwasserstoff* Zweifach-Schwefelplatin gefällt.

Erklärt sich einerseits die (für alkalische Sulfoplatinate so charakteristische) Braunfärbung des wässrigen Auszuges einfach im Sinne der Zeichen

$$3K_2PtS_2 + 3O = \underbrace{K_2PtO_3 + 2K_2PtS_3}_{\text{Oxysulfosalz}},$$

so ist andererseits ersichtlich, dass aus der Lösung des so entstandenen Oxysulfosalzes durch Salzsäure Zweifach-Schwefelplatin ohne jede Entwicklung von Schwefelwasserstoff gefällt werden muss und zwar nach der Gleichung

$$K_2PtO_3 + 2K_2PtS_3 + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 3PtS_2.$$

Die Gesammtwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs und der Salzsäure auf die Bestandtheile des wässrigen Auszuges (s. oben) lässt sich daher kurz zusammenfassen in die Zeichen

$$K_2PtS_2 + 4KHO + O + 6HCl = 6KCl + 5H_2O + PtS_2.$$

2. *Der mit Wasser erschöpfte Rückstand.*

Derselbe giebt, bei Luftabschluss mit verdünnter Salzsäure behandelt, den Kaliumgehalt zwar nicht ganz leicht, aber doch allmählich vollständig ab. Da hierbei keine bemerkbare Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet, so muss auf eine einfache Ersetzung des Kaliums durch Wasserstoff erkannt

werden. Es ist daher der mit Salzsäure erschöpfte Rest zu betrachten als ein Gemenge von

$$3\,H_2PtS_2 + 8\,Pt + 4\,Sn.$$

Dem entspricht denn auch — vorausgesetzt, dass beim Trocknen die Luft möglichst vollständig abgehalten wurde — ziemlich nahe sein Gewicht; dasselbe wurde bei Versuch III (s. oben) bestimmt und betrug für 0,945 Grm. ursprünglicher Substanz 0,679 Grm. = 71,85 %. Der Theorie würden 72,27 % entsprechen.

Wird dieser mit Salzsäure erschöpfte Rest bei Luftzutritt (etwa im Wasserbade) zu trocknen versucht, so gelingt dies nicht mit Sicherheit, da sich das Hydrogen-Sulfoplatosat an der Luft schnell im Sinne der Zeichen $H_2PtS_2 + O = H_2O + PtS_2$ zersetzt und da das so entstandene Zweifach-Schwefelplatin durch weitere Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft — wozu es bekanntlich in hohem Grade geneigt ist — zur Bildung von Schwefelsäure Veranlassung giebt.

Findet das letzte Trocknen bei Luftabschluss (unter Kohlensäure) statt, so ist der schliesslich bleibende Rest wesentlich ein Gemenge von

$$3\,PtS_2 + 8\,Pt + 4\,Sn.$$

Hierzu verdient bemerkt zu werden, dass das Verhältniss, in welchem unter 1 und 2 PtS_2, metall. Pt und Sn als letzte Zersetzungsprodukte abgeschieden wurden, mit dem bei der directen Zersetzung des Reductionsrückstandes durch Salzsäure vom Verf. früher (l. c. S. 616) beobachteten genau übereinstimmt.

Die im Vorstehenden besprochenen Zersetzungs-Erscheinungen berechtigen nun wohl zu dem Schluss, dass in dem ursprünglichen Auszuge, den der Reductionsrückstand bei der Behandlung mit luftfreiem Wasser unter Luftausschluss liefert, neben freiem Kali unzersetztes

Kalium-Sulfoplatosat = K_2S, PtS oder K_2PtS_2 [1])

als wesentlicher Bestandtheil enthalten ist.

Mehrfache Versuche, dieses Sulfosalz in Substanz abzuscheiden, haben wegen der eminenten Neigung desselben,

---

[1]) Dies Sulfosalz lässt sich betrachten als das Analogon vom *Platinoxydul-Kali*, — einer Verbindung, die zwar nur wenig gekannt ist, an deren Existenz aber nach den älteren Angaben von Berzelius nicht gezweifelt werden kann. Dass das Platinoxydul mit starken Basen salzartige Verbindungen zu bilden vermag, ergiebt sich u. A. aus dem Verhalten des sogen. *Herschel'schen Niederschlages* (Schweigg. Journ. 65, 262), denn derselbe hinterlässt nach dem Glühen einen Rückstand, der, wie sich aus den Angaben von Döbereiner (Pogg. Ann. 28, 180) ergiebt, wesentlich ein Gemenge von Chlorcalcium und *Platinoxydul-Kalk* zu sein scheint.

sich an der Luft in Sulfoplatinat zu verwandeln, nicht zum Ziele geführt. Es lässt sich also nur sagen, dass dasselbe im trockenen Zustande (wie es — gemengt mit Platin und Zinn — im Reductionsrückstande enthalten ist) allem Anschein nach ein dunkelbraunes, dichtes Pulver darstellt, welches sich zum Theil unzersetzt in luftfreiem Wasser mit gelbrother (Madeira-) Farbe löst und an der Luft zur Aufnahme von Sauerstoff in hohem Grade geneigt ist.

Jedenfalls liegt hier — und dies dürfte einiger Beachtung werth sein — der erste sichere Nachweis vor für die Existenz eines alkalischen *Sulfoplatosats*. Zwar hat Michaelis[1]) angegeben, dass Einfach-Schwefelplatin sich in Schwefelammon löse und daher als Sulfosäure angesprochen werden müsse. Doch scheint es sich mit der angeblichen Löslichkeit des Einfach-Schwefelplatins in alkalischen Monosulfureten ähnlich zu verhalten, wie mit jener des Einfach-Schwefelzinns, welches nach den Beobachtungen von Ditte[2]) von mässig concentrirter Kaliummonosulfidlösung wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen wird.

Thatsächlich ist denn auch bis jetzt kein wirkliches Sulfosalz des Einfach-Schwefelplatins beobachtet worden; erst durch die im Vorstehenden besprochene Verbindung ist bewiesen, dass das Einfach-Schwefelplatin wahre Sulfosalze (wenn auch nur sehr unbeständige) zu bilden vermag.

So mehren sich die Beweise dafür, dass eine scharfe Grenze zwischen den sogenannten Sulfobasen und Sulfosäuren nicht besteht. Während gewisse Sulfurete in manchen Sulfosalzen entschieden als Sulfobasen fungiren, verhalten sie sich in anderen Fällen, besonders starken Sulfobasen gegenüber, unbestritten als schwache Sulfosäuren. Es mag beispielsweise daran erinnert sein, dass das Schwefelzink, während es in zahlreichen Fahlerzen unbezweifelt der Gruppe der Sulfobasen angehört, in dem vom Verf. dargestellten *Kalium-Zinksulfid*[3]) (K_2S, $3\,ZnS = K_2Zn_3S_4$) offenbar nach Art einer schwachen Sulfosäure fungirt.

Solchen zwieschlächtigen Charakters ist nun auch das Einfach-Schwefelplatin: in der Mehrzahl der vom Verf. dargestellten platinhaltigen Sulfosalze zum Theil wenigstens nach Art einer schwachen Sulfobase fungirend, spielt es im vorliegenden Falle dem Schwefelkalium gegenüber offenbar die Rolle einer schwachen Sulfosäure.

Berlin, im März 1892.

---

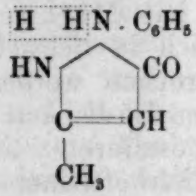
[1]) Lehrbuch 4. 1205.
[2]) Compt. rend. 94, 1419; vergl auch Michaelis, Lehrb. 4, 1577.
[3]) Pogg. Ann. 149, 386.

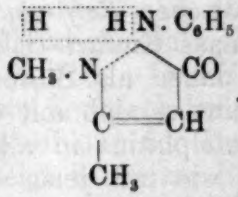
Ueber Amido- und Methylamidocrotonylanilid;

von

L. Lederer.

Die Leichtigkeit, mit welcher hydrirten Pyrazolonen zwei Wasserstoffatome entzogen werden können, liess die Möglichkeit zu, β-Amido- und Methylamidocrotonylanilid durch Oxydation in Phenylmethylpyrazolon, resp. Phenyldimethylpyrazolon (Antipyrin) überzuführen:





Eine derartige Synthese musste einen werthvollen Beitrag für die Constitution des aus Acetessigester und Phenylhydrazin erhaltenen Phenylmethylpyrazolons und Phenyldimethylpyrazolons (Antipyrins) erbringen. Alle dahin zielenden Versuche verliefen jedoch bisher resultatlos.

In der gleichen Richtung hielten sich auch Untersuchungen von Knorr, über welche er in den Berichten der chem. Gesellschaft (1892, 4. Heft S. 775) Mittheilung macht und deren Ergebnisse ebenfalls nicht wie erwartet ausfielen.

Knorr beschreibt in der angeführten Abhandlung kurz die Produkte der Einwirkung von Ammoniak und Methylamin auf Acetessiganilid. Nachstehende Notiz möge die Angaben Knorr's ergänzen.

β-Amidocrotonylanilid.

$$CH_3 . C(NH_2) = CH . CO . HN . C_6H_5 .$$

Acetessiganilid, in Benzol suspendirt, wird mit einem geringen Ueberschuss von wässrigem Ammoniak zusammengebracht und zeitweilig durchgeschüttelt, wobei das Acetessiganilid in kurzer Zeit in Lösung tritt. Nach einigen Stunden beginnt die Abscheidung der Amidoverbindung und ist nach ungefähr 24 Stunden beendet. Einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, dem einige Tropfen Ammoniak zugesetzt werden, liefert ein reines Produkt, das bei 147° schmilzt.

Das Amidocrotonylanilid bildet farblose Prismen, welche in Aether, Benzol und Chloroform sehr schwer löslich sind. In heissem Alkohol ist es leicht löslich. Durch verdünnte Säuren wird es leicht in Acetessiganilid zurückverwandelt.

0,2218 Grm. Substanz gaben bei der Verbrennung 0,5518 Grm. CO_2 und 0,1366 Grm. H_2O.

0,231 Grm. Substanz lieferten 32 Ccm. N bei 20° und 768 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
C	68,18	67,84
H	6,82	6,84
N	15,90	16,01.

β-Methylamidocrotonylanilid.

$$CH_3 . C(=CH . CO . HN . C_6H_5) . NH . CH_3.$$

Das Methylamidocrotonylanilid wird auf ähnliche Weise erhalten wie die Amidoverbindung.

Es bildet farblose Prismen und schmilzt bei 145°. In seinen Löslichkeitsverhältnissen und seinem Verhalten gegen Säuren zeigt es grosse Uebereinstimmung mit dem β-Amidocrotonylanilid.

0,1279 Grm. lieferten 16,3 Ccm. N bei 17° und 762 Mm. Druck.

	Berechnet:	Gefunden:
N	14,74	14,83.

Waldhof-Mannheim, 18. März 1892.

Zur Nomenclatur der Pyrazolone;

Herrn L. Knorr zur Antwort

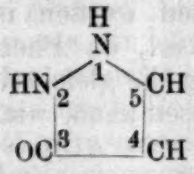
von

L. Lederer.

In dem mir heute zugegangenen Hefte (IV) der Berichte der chem. Gesellschaft äussert sich Hr. Knorr abfällig über die von mir gebrauchte Bezeichnung „Isopyrazolon“.[1])

Knorr schreibt (S. 760): „Ich kann mich im Interesse einer einheitlichen Bezeichnungsweise in der Pyrazolreihe nicht damit einverstanden erklären, dass jeder, der einen Beitrag zum Ausbau der Pyrazolreihe liefert, das Recht haben soll, ein neues Nomenclaturprincip einzuführen. Die heilloseste Verwirrung würde die unausbleibliche Folge sein“.

Wie Hr. Knorr in vorliegendem Falle „heilloseste Verwirrung“ befürchten kann, ist mir unerfindlich, da ich die von ihm vorgeschlagene Benennungsart beibehalten und nur der „Einfachheit halber“ Pyrazolone (1,3):



[1]) Dies. Journ. [2] 45, 86.

als Isopyrazolone bezeichnet habe. Diese Unterscheidung ist wohl in die Augen springender als die Bezeichnung mit Zahlen. Von einem „neuen Nomenclaturprincip“ kann jedenfalls keine Rede sein.

Das Gleiche dürfte auch für den Ausdruck „Hydro“ zutreffen, gegen welchen sich Hr. Knorr ebenfalls wendet. Hr. Knorr hält die Bezeichnung „Pyrazolidon“ für reducirte Pyrazolone für unablässig. Für die beiden Pyrazolone ist nur je eine Hydrirungsstufe möglich. Um dieselbe in klarer Weie zum Ausdruck zu bringen, genügt die auch hier allgemein übliche Nomenclatur.

Es ist deshalb kein Grund vorhanden, der zur Einführung eines neuen Namens in „consequenter“ Verfolgung seiner Nomenclatur der Pyrazolreihe nöthigt. Hr. Knorr macht sich dadurch des Vergehens schuldig, dessen er mich zeiht.

Wenn Hr. Knorr für nöthig hält, die von mir gewählte Bezeichnungsweise umzuändern, so steht dies in seinem Belieben. Für mich besteht keine Veranlassung, die kürzere und, wie ich glaube, prägnantere Form ferner nicht zu gebrauchen.

Durch Vorstehendes ist für mich die Angelegenheit erledigt.

Waldhof-Mannheim, 18. März 1892.

Zur Kenntniss des Acetessigesters;

von

Paul C. Freer.

In den mir heute zukommenden Berichten befindet sich eine Abhandlung von Brühl über den Acetessigester[1]), in welcher der Verf. gewisse treffende Einwände gegen Nef's[2]) Abhandlung über denselben Gegenstand hervorhebt. Ich habe nun seit einiger Zeit einige Beobachtungen gemacht, welche ich, da Hr. Brühl offenbar denselben Gedanken, wie ich, hegt, hier kurz mittheilen möchte, indem ich später eine ausführliche Besprechung dieser Arbeit folgen lassen werde.

Auf Seite 370 hebt Hr. Brühl hervor, dass „Acetessigester unter gewissen Umständen in der Oxycrotonsäure-Form reagirt, wie es z. B. von Nef in Bezug auf Phenylhydrazin einwandfrei nachgewiesen worden ist.“ Es ist mir nun der Gedanke gekommen, dass, da Phenylhydrazin eine Base ist, diese bei der Einwirkung die gleiche Umwandlung der Form des Acetessigesters veranlassen kann, wie das metallische Natrium,

[1]) Brühl, Ber. **25**, 366.
[2]) Ann. Chem. **266**, 52.

aber das salzsaure Phenylhydrazin, in welchem die basischen Eigenschaften schon neutralisirt sind, ein anderes Resultat erzielen könnte. Obwohl ich bis jetzt diese Frage nicht endgültig entscheiden konnte, sind dennoch meine Versuche so weit vorgeschritten, dass man darüber einige Vermuthungen aussprechen kann.

Wird Acetessigester in absolut alkoholischer Lösung mit reinem salzsauren Phenylhydrazin zusammengebracht, unter Zusatz von Calciumcarbonat, um gebildete Salzsäure zu entfernen, so tritt Reaction langsam ein; in dem Maasse, als sich das salzsaure Phenylhydrazin löst, wird Kohlensäure entwickelt und nach 6—8 stündigem Stehen ist die Reaction zu Ende. Das Produkt wird in Wasser gegossen, wobei sich ein gelbes Oel ausscheidet; dasselbe wird mit Aether ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wird nun zuerst wiederholt mit Natronlauge, nachher mit verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser gewaschen und dann über kohlensaurem Kali dem Trocknen überlassen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibt ein gelbes Oel, welches unter 30 Mm. Druck bei 220° siedet; es färbt sich an der Luft bräunlich und ist deswegen schwierig analysenrein zu erhalten.

Dieses Oel ist eine schwache Base, sein salzsaures Salz wird schon durch Wasser zerlegt. Seine Analyse stimmt ziemlich gut mit der des (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrazolons, von welchem Körper es vielleicht ein Isomeres ist.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O$:	Gefunden:
C	68,96 %	69,41 %
H	5,68 „	6,55 „
N	16,09 „	15,32 „.

Das salzsaure Salz wird durch Fällung des Oels in absolut ätherischer Lösung mit trockner Salzsäure dargestellt, es giebt beim Stehen über Kalk im Exsiccator oder an der Luft Salzsäure ab. Die Analyse ergab daher folgende nur annähernden Resultate.

Berechnet für $C_{10}H_{11}N_2OCl$:	Gefunden:
16,8 %	15,45 %.

Aus dem alkalischen Auszug von der ersten ätherischen Lösung lässt sich durch überschüssige Salzsäure eine Säure isoliren, welche schwierig krystallisirt und welche bis jetzt nicht näher untersucht ist. Nachdem diese durch Filtriren entfernt ist, wird durch genaues Ausfällen mit kohlensaurem Natron ein fester Körper aus der Lösung abgeschieden. Dieser Körper ist Base und Säure, schmilzt bei 127° und wurde sowohl durch seine Analyse wie durch Ueberführung in Pyrazolblau als (1)Phenyl-(3)methyl-(5)pyrazolon identificirt. Dieser Körper bildet sich daher aus Acetessigester und salzsaurem Phenylhydrazin schon in der Kälte und ist dabei sofort rein.

Durch die Ausmittelung der Constitution des oben erwähnten Oeles wird die Frage zu entscheiden sein, ob der Acetessigester dem salzsauren Phenylhydrazin gegenüber zugleich Oxycrotonsäureester und β-Ketonsäureester ist.

Ich habe mich ebenfalls mit der Darstellung eines Bromwasserstoffadditionsproduktes des Acetessigesters beschäftigt; die Resultate dieser Untersuchung werde ich später mittheilen.

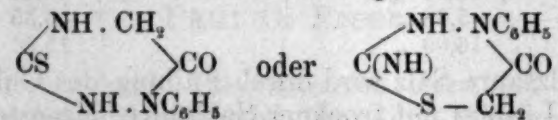
University of Michigan, 12. März 1892.

Notiz über Abkömmlinge des Schwefelharnstoffs und Harnstoffs;

von

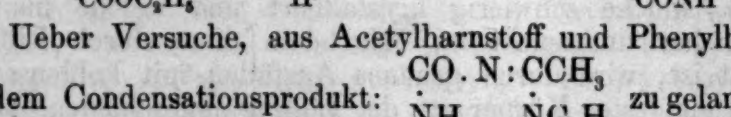
O. Probst.

Auf Veranlassung des Herrn Prof. E. v. Meyer habe ich Versuche angestellt, um mittelst Phenylhydrazin aus Schwefelharnstoff und Harnstoff, resp. Derivaten dieser, condensirte Abkömmlinge derselben zu gewinnen. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Thiohydantoinsäure oder einfacher durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Sulfoharnstoff, Chloressigsäure und Phenylhydrazin entsteht ein Körper: $C_9H_9N_3OS$, welcher, umkrystallisirt, weisse monokline Prismen bildet und bei 175° unter Zersetzung schmilzt. Zur Entscheidung der Frage, ob die Constitution dieser Verbindung durch die Formel:



auszudrücken sei, sind Versuche im Gange, ebenso über die Bildung analoger Körper durch Wechselwirkung von Harnstoff resp. Guanidin mit Chloressigsäure und Phenylhydrazin.

Das von Pinner entdeckte Phenylurazol bildet sich glatt durch Erhitzen von Allophansäureäther mit Phenylhydrazin:



Ueber Versuche, aus Acetylharnstoff und Phenylhydrazin zu dem Condensationsprodukt: $\begin{matrix} CO.N:CCH_3 \\ | \quad\quad | \\ NH \;.\; NC_6H_5 \end{matrix}$ zu gelangen, sowie über obige Untersuchungen hoffe ich bald ausführlich zu berichten.

Leipzig, April 1892.

Beiträge zur Kenntniss der Metaphosphate;

von

G. Tammann.

Die bei den Kohlenstoffverbindungen so häufig auftretende Erscheinung der Isomerie findet sich unter den Verbindungen anderer Elemente auffallend selten. Seit langer Zeit ist eine Gruppe von Salzen bekannt, in der von allen Erforschern derselben immer wieder neue Isomerien entdeckt worden sind. Es sind die Metaphosphate, die, was ihren Reichthum an Isomerien betrifft, einzig unter allen anderen Salzen dastehen. Vor mehr als 40 Jahren bildeten diese den Gegenstand der Untersuchungen von Graham[1]), Maddrell[2]), Fleitmann[3]), Henneberg[4]) und H. Rose.[5]) Seit jener Zeit hat sich die Kenntniss der Metaphosphate nur unwesentlich erweitert.

Als ich[6]) vor zwei Jahren die Bearbeitung der Metaphosphate begann, interessirte mich hauptsächlich die Beantwortung der Fragen: ob die hier auftretenden Isomerien nur auf Polymerie oder auch auf Metamerie beruhen? und welche Ursachen die Metamerie veranlassen?

Diese Fragen haben theilweise ihre Erledigung gefunden. Trotzdem bleibt noch viel unter den Metaphosphaten zu ordnen und zu erforschen übrig. Dem aufmerksamen Leser werden eine Menge der Beantwortung noch harrender Fragen nicht entgehen.

Bevor wir uns näher mit den einzelnen Gruppen unserer Reihe beschäftigen, sei es gestattet, auf die betreffs der Isomerie der Metaphosphate erhaltenen Resultate näher einzugehen.

Eine häufig unter den Metaphosphaten auftretende Art der Isomerie ist die Polymerie, aber auch die eigentliche Metamerie wird gefunden. So sind durch meine frühere Untersuchung zwei lösliche Natriumhexametaphosphate von sehr

[1]) Graham, Pogg. Ann. **32**, 33. (1834.)
[2]) Maddrell, Ann. Chem. **61**, 53. (1847.)
[3]) Fleitmann, Pogg. Ann. **78**, 233 u. 338. (1849.)
[4]) Henneberg u. Fleitmann, Ann. Chem. **65**, 304. (1848.)
[5]) H. Rose, Pogg. Ann. **76**, 1. (1849.)
[6]) Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chem. **6**, 122. (1890.)

verschiedenen Eigenschaften bekannt geworden. In einem Natriumhexametaphosphat sind alle 6 Natriumatome Ionen, oder können doch zu solchen bei grosser Verdünnung der Lösungen werden. Im anderen Natriumhexametaphosphat können von 6 Natriumatomen auch bei den höchsten Verdünnungen nur 2 Natriumatome Ionen werden, die 4 übrigen Natriumatome sind mit dem Rest der Hexametaphosphorsäure fest verkuppelt und bilden mit ihm zusammen ein negativ geladenes Ion.

Es war früher unbekannt, dass Alkalimetalle als Bestandtheile negativer Ionen auftreten können, die weitere Untersuchung hat zu diesem Beispiel ein neues hinzugefügt. Es wurden Pentametaphosphate des Ammoniums dargestellt, in denen je vier Atome Ammonium, Natrium und Lithium fest mit dem Pentametaphosphorsäure-Rest verbunden sind. Während in diesen Salzen dem Ammonium-, Natrium- und Lithiumatom die Eigenschaft, in sehr verdünnten Lösungen in den Ionenzustand überzugehen, abgeht, können auffallender Weise im analogen Ammoniumtetrakaliummetaphosphat alle Kaliumatome bei genügender Verdünnung Ionen werden.

Die bis dahin den Chemikern unbekannte Eigenschaft der Alkalimetalle, in negative Complexe einzutreten, lässt eine Reihe von Metamerien bei den Salzen der Alkalien und natürlich auch anderer Metalle voraussehen. Sind in einem Salze verschiedene Metallatome vorhanden, so ist man berechtigt, falls ins negative Ion der Säure Metallatome eintreten können, mehrere einander metamere Verbindungen zu erwarten. Nehmen wir als Beispiel den einfachsten Fall. Ein Salz, dessen zweiwerthiger negativer Complex S_1 im Stande ist, sich mit einem Metallatom so zu verbinden, dass bei der Electrolyse dieses Metallatom immer und unter allen Umständen verbunden mit dem negativen Complex zur Anode wandert, enthalte zwei verschiedene einwerthige Metallatome R_1 und R_2, so werden, je nachdem das erste oder zweite von den beiden Metallatomen mit dem negativen Complex verkuppelt ist, zwei metamere Salze resultiren:

$$(R_1S)R_2 \quad \text{und} \quad (R_2S)R_1.$$

Die Klammern deuten die Verkuppelung der Metallatome mit dem negativen Complex an. Trotzdem das Salzmolekül

in beiden Fällen zwei Metallatome enthält, ist es doch ein Salz einer einwerthigen Säure, die, obwohl sie ein einwerthiges Metallatom enthält, doch nicht als saures Salz, sondern als eine wahre Säure aufzufassen ist.

Für eine solche Verbindung von mehrwerthigen Metallatomen mit einem negativen Ion existiren ja zahlreiche schon längst bekannte Beispiele. Auch dass einwerthige Metallatome eine solche Verbindung mit dem negativen Ion eingehen können, ist aus dem Verhalten des Wasserstoffs bekannt. In der phosphorigen und unterphosphorigen Säure, $(PO_3H)H_2$ und $(PO_2H_2)H$, ist ein Theil der durch Metallatome nicht vertretbaren Wasserstoffatome offenbar nicht im Stande, auch in den höchsten Verdünnungen ihrer Lösungen in den Ionenzustand überzugehen. Berücksichtigt man die durch Beketoff unzweifelhaft dargelegte metallische Natur des Wasserstoffs, so dürfte der Eintritt von Atomen der Alkalimetalle in negative Complexe nicht überraschend erscheinen. Nach meinen früheren und jetzigen Resultaten können Natrium, Ammonium und Lithium sich mit den negativen Complexen von Metaphosphorsäuren verbinden.

Wir kommen zu dem allgemeinen Resultat, dass alle Metallatome wohl ohne Unterschied die Fähigkeit besitzen, in negative Complexe einzutreten.

Bei der Gruppirung unserer Resultate konnte leider nicht die Constitution der Salze als einzig massgebendes Moment bestimmend auftreten, sondern es musste dem Wege, auf dem die Salze dargestellt wurden, eingehende Berücksichtigung zugewandt werden. So ist folgende Eintheilung unseres Stoffes entstanden:

I. Dimetaphosphate.
II. Trimetaphosphate.
III. Die sogenannte Metaphosphorsäure und die aus ihr darstellbaren Salze.
IV. Das leicht lösliche Natriumhexametaphosphat Graham's.
V. Hexametaphosphate aus 1. dem unlöslichen Kaliummetaphosphat, 2. dem unlöslichen Bleimetaphosphat, 3. dem unlöslichen Lithiummetaphosphat.
VI. Das unlösliche Ammoniummetaphosphat und die aus

diesem gewonnenen 1. Dekametaphosphate, 2. Pentametaphosphate nebst zwei Reihen von löslichen Metaphosphaten unbekannter Constitution 3 und 4.

VII. Zwei unlösliche Natriummetaphosphate.

VIII. Octa- und Tetrakaidekametaphosphate.

I. Dimetaphosphate.

Die von Maddrell[1]) zuerst dargestellten und analysirten in Wasser unlöslichen Metaphosphate, die man beim Entwässern einer Mischung von Orthophosphorsäure mit Metallsalzen erhällt, hat Fleitmann[2]) einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die Resultate dieser ausgezeichneten Studie von Fleitmann sind durch Wiederholung der Untersuchung fast in allen Punkten bestätigt worden. Nur in wenigen Punkten sind wir zu etwas abweichenden Resultaten gekommen. Entsprechend dem grossen Zeitraum, der zwischen der ersten Untersuchung von Fleitmann und der Wiederholung derselben durch Hrn. Hollander und mir liegt, hat sich die Beurtheilung der gewonnenen Resultate geändert. Fleitmann betrachtete das aus dem unlöslichen Kupfermetaphosphat durch Umsetzung mit Natriumsulfiden erhaltene Natriummetaphosphat und die aus diesem sich ableitenden Salze als Dimetaphosphate, sich stützend auf die Zusammensetzung der Doppelsalze dieser Reihe. Nimmt man die Formel der Dimetaphosphate an, so werden die Formeln der Doppelsalze einfacher. Es war dieses Mittel eines der wenigen Nothbehelfe jener Zeit, um mit einiger Wahrscheinlichkeit über das Molekulargewicht eines Salzes zu entscheiden. Die Anwendung der neuen Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichts, deren Sicherstellung wir van't Hoff und Arrhenius verdanken, ergab für die Dimetaphosphate Fleitmann's die Formel von Trimetaphosphaten und für die Trimetaphosphate Henneberg's und Fleitmann's die Formel von Dimetaphosphaten.[3]) Trotz dieses Befundes habe ich vorgezogen, die Umwechselung der Namen der Di- und Trimetaphosphate zu unterlassen, solange die Metaphosphate noch

[1]) A. a. O.

[2]) Fleitmann, Pogg. Ann. 78, 348—360. (1849.)

[3]) Tammann, Zeitschr. f. physikal. Chem. 6, 129. (1890.)

so viele der Bearbeitung harrende Fragen bieten, damit nicht dadurch unnütze Verwechselungen entstehen.

Fleitmann übertrug durch Behandeln der durch Entwässern einer Mischung von Orthophosphorsäure und Metallsalzen erhaltenen unlöslichen Metaphosphate mit Alkalisulfiden die Säure dieser an Alkali.

Aus dem Kupfer-, Mangan- und Zinkmetaphosphat wurden die Alkalisalze der Dimetaphosphorsäure erhalten. Dagegen ergaben die Blei-, Wismuth- und Cadmiummetaphosphate, mit Lösungen von Natriumsulfid behandelt, das von Fleitmann als Natriumtetrametaphosphat bezeichnete Salz. Aus dem Silbermetaphosphat meinte Fleitmann durch Einwirkung von Natriumsulfidlösung eins der löslichen von Graham zuerst beschriebenen Natriummetaphosphate erhalten zu haben; wir haben aus dem Silbermetaphosphat immer nur das Natriumtetrametaphosphat Fleitmann's darstellen können. Die Uebertragung der Säure in den Metaphosphaten von Kobalt, Nickel, Eisen, Magnesium, Baryum, Strontium und Calcium ist nach Fleitmann nicht ausführbar, da weder Lösungen von Natriumsulfid noch die eines anderen Salzes mit jenen Metaphosphaten in Wechselwirkung treten.

Nach Hrn. Hollander ergeben die Dimetaphosphate des Kupfers, Mangans, Zinks und Kobalts Dimetaphosphate. Das von Fleitmann als Natriumtetrametaphosphat bezeichnete Salz, von dem wir später sehen werden, dass dasselbe zu den Hexametaphosphaten gehört, erhält man aus Wismuth-, Blei-, Baryum-, Cadmium- und Silbermetaphosphat durch Behandeln derselben mit Lösungen von Natriumsulfid, resp. Natriumsulfat. Das Nickelmetaphosphat setzte sich mit Natriumsulfidlösungen, wochenlang bei 100° behandelt, kaum merklich um. Bei Behandlung des Magnesiummetaphosphats mit Lösungen von Natriumcarbonat und Natriumphosphat konnte keine Umsetzung bemerkt werden.

Nach Zusammenschmelzen ihrer Salze mit Orthophosphorsäure und Umsetzung der gebildeten Verbindungen mit Alkalisulfiden geben die Metalle kleinen Atomgewichts (Mn 55, Co 59, Cu 63 und Zn 65) Dimetaphosphate, während die Metalle mit grösseren Atomgewichten (Ag 108, Cd 112, Ba 137, Pb 207 und Bi 208) Hexametaphosphate geben.

Dass die aus dem Kupfer-, Mangan-, Zink- und Kobaltmetaphosphat durch Umsetzung mit Natriumsulfid dargestellten Natriumdimetaphosphate wirklich die Salze ein und derselben Säure sind, darauf weist ihr gleicher Wassergehalt und ihr gleiches chemisches Verhalten hin. Die Identität der Leitfähigkeit ihrer Lösungen erhärtet dieses Resultat. Betreffs der Bestimmung und Berechnung der Leitfähigkeiten muss auf die Arbeit von F. Kohlrausch[1]) verwiesen werden. v bedeutet die Anzahl von Litern, in denen ein Grammäquivalent des Natriumdimetaphosphats gelöst wurde.

Die Leitfähigkeiten der Lösungen von Natriummetaphosphat verschiedener Abkunft betrugen:

$t = 18{,}2^0$.

	Aus d. Kupfermetaphosphat	Aus d. Mangan-metaphosphat	Aus d. Zink-metaphosphat	Aus d. Cobalt-metaphosphat
v	$\lambda 10^8$	$\lambda 10^8$	$\lambda 10^8$	$\lambda 10^8$
10	535	535	534	541
20	602	602	602	613
40	673	674	673	682
80	741	744	743	760

In den aus dem Natriumdimetaphosphat dargestellten Dimetaphosphaten wurde die Wasserbestimmung der schon von Fleitmann dargestellten und analysirten Salze wiederholt.

Formel des Dimetaphosphats	Der Formel entsprechender Wassergehalt	Wassergehalt nach Fleitmann	Wassergehalt nach Hollander
$Na_2(PO_3)_2\,2H_2O$	14,99 %	15,37 % u. 15,54 %	15,39 %
$K_2(PO_3)_2H_2O$	7,08 „	7,53 %	7,24 „
$(NH_4)_2(PO_3)_2$	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
$Ag_2(PO_3)_2$	wasserfrei	wasserfrei	wasserfrei
$Pb(PO_3)_2 + 2H_2O$	8,98 %	wasserfrei	8,93 %
$Ba(PO_3)_2 + 2H_2O$	10,87 „	10,76 %	11,30 „
$Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$	15,26 „	15,68 „	—
$Cu(PO_3)_2 + 4H_2O$	24,54 „	25,46 „	26,27 „
$Zn(PO_3)_2 + 4H_2O$	24,40 „	24,91 „	25,35 „
$Mn(PO_3)_2 + 4H_2O$	25,26 „	26,01 „	27,29 „
$2(Mg(PO_3)_2) + 9H_2O$	30,79 „	31,86 „	31,15 „

Die Wiederholung der Untersuchung Fleitmann's bestätigt bis auf einen Punkt, den Wassergehalt des Bleidimetaphosphats, die Resultate Fleitmann's.

[1]) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 26, 160. (1885.)

Für die Dimetaphosphate des Kupfers, Zinks, Mangans und Magnesiums wurden in Uebereinstimmung mit Fleitmann etwa um 1 % zu grosse Wassergehalte gefunden. Offenbar geben die Formeln Fleitmann's die Zusammensetzung dieser Salze nicht in genügend genauem Anschluss an die Erfahrung wieder. Der berechnete und gefundene Wassergehalt stimmt bei jenen Salzen besser überein, wenn man ihnen die Formeln von Trimetaphosphaten, die diesen eigentlich zukommen (S. 420), ertheilt. Bei Annahme der Formeln von Trimetaphosphaten kann die Zusammensetzung der ganzen Reihe der von Fleitmann dargestellten Hydrate in genügender Weise wiedergegeben werden. Es folgen die Formeln jener Hydrate, deren Wassergehalt eine 1 procent. Abweichung von der Formel Fleitmann's zeigt, als Trimetaphosphate.

	Wassergehalt nach d. Formel	Mittel a. d. Bestimmungen Fleitmann's u. Hollander's
$Cu_3\,2(PO_3)_3,\ 13H_2O$	26,04 %	25,86 %
$Zn_3\,2(PO_3)_3,\ 13H_2O$	25,90 „	25,13 „
$Mn_3\,2(PO_3)_3,\ 13H_2O$	26,83 „	26,65 „
$Mg_3\,2(PO_3)_3,\ 14H_2O$	31,56 „	31,50 „

Während man beim Zusatz von Metallsalzlösungen zu den Lösungen von Natriumdimetaphosphat im Allgemeinen natronfreie Dimetaphosphate der entsprechenden Metalle erhält, geben die Kobalt- und Nickelsalze, auch in grossem Ueberschuss zu den Lösungen des Natriumdimetaphosphats gefügt, immer nur Doppelsalze von Kobalt- und Nickeldimetaphosphat mit Natriumdimetaphosphat. Bei Anwendung von 3 Aequivalenten Kobalt- und Nickelchlorid auf 1 Aequivalent Natriumdimetaphosphat wurden Doppelsalze folgender Zusammensetzung erhalten:

CoO	17,05 %	NiO	19,50 %
(Na_2O	4,64 „)	(Na_2O	4,21 „)
P_2O_5	46,69 „	P_2O_5	50,72 „
H_2O	31,62 „	H_2O	25,57 „
	100,00 %		100,00 %.

Es erübrigt noch die Besprechung eines Punktes. Fleitmann fasst die auf trocknem Wege darstellbaren Metaphosphate als die wasserfreien Salze der auf nassem Wege durch Umsatz der Alkalidimetaphosphate mit Metallsalzlösungen entstehenden Dimetaphosphate auf. Nach Fleitmann entsprechen

den Kupfer-, Mangan- und Zinkmetaphosphaten, die durch Entwässern einer Mischung von Orthophosphorsäure und den Chloriden, resp. Sulfaten jener Metalle entstehen, die oben angeführten Hydrate.

Folgende Thatsachen sind dieser Ansicht nicht günstig:

1. Es nehmen die wasserfreien Metaphosphate bei noch so langem Liegen unter Wasser kein Hydratwasser auf.

2. Nehmen die entwässerten Hydrate beim Verweilen unter Wasser ihr Hydratwasser nicht wieder auf.

Nimmt man an, dass die wasserfreien Salze eine andere Art von Metaphosphaten vorstellen, die mit den wasserhaltigen nicht identisch sind, so finden jene Thatsachen sofort ihre Erklärung. Ein Schluss auf die Constitution wasserfreier Mangan-, Zink- und Kupfermetaphosphate aus der Constitution der wasserhaltigen ist überhaupt nicht erlaubt; sehen wir doch häufig bei den Metaphosphaten nach einfacher doppelter Umsetzung Veränderungen vor sich gehen, die nur durch Annahme der Bildung einer besonderen Modification verstanden werden können.

II. Trimetaphosphate.

Beim langsamen Entwässern des Ammoniumnatriumorthophosphats resultirt eine neutral reagirende weisse Masse, deren grösster Theil sich in Wasser löst. Aus der Lösung krystallisirt ein Natriummetaphosphat, welches Fleitmann und Henneberg[1]) als Salz der Trimetaphosphorsäure betrachteten. Wie früher gezeigt, kommt jenem Natriummetaphosphat die Formel eines Dimetaphosphats zu.

Das auf jene Weise gewonnene Natriumtrimetaphosphat ist nicht ganz rein, es enthält etwa 1 % eines anderen Natriummetaphosphats, welches mit Silbernitrat, Chlorbaryum, Chlorcalcium, Mangan-, Nickel-, Kobalt- und Zinksulfat flockige, voluminöse Niederschläge giebt, die weder im Ueberschusse der Fällungsmittel noch des Salzes sich lösen. Fällt man die Lösung des Natriumtrimetaphosphats, in der die Verunreinigung enthalten ist, mit Baryumchlorid, so kann man aus diesem Niederschlage durch Umsetzung mit Natriumsulfat das be-

[1]) Fleitmann u. Henneberg, Ann. Chem. 65, 304. (1848.)

treffende Natriummetaphosphat erhalten; dasselbe krystallisirt nicht und giebt, sich darin von allen anderen Natriummetaphosphaten unterscheidend, die beschriebenen Fällungen. Durch fractionirte Fällung mit Alkohol kann das Natriumtrimetaphosphat rein dargestellt werden. Dasselbe Natriumtrimetaphosphat bildet sich, wie Henneberg und Fleitmann fanden, aus der Schmelze des Mononatriumorthophosphats, falls dieselbe sich langsam abkühlt. Bei raschem Abkühlen erhält man keine krystallinische, sondern eine glasige Masse. Aus der Lösung der langsam abgekühlten Masse krystallisiren schöne, glänzende, vollkommen durchsichtige Rhomboëder, in denen die im Salz aus dem Ammoniumnatriumorthophosphat sich findende Verunreinigung nicht enthalten ist. Gefunden wurden in diesem Präparat 25,60 %, während die Formel $Na_3(PO_3)_3\,6\,H_2O$ 25,90 % Wasser verlangt. Die folgenden Bestimmungen der Leitfähigkeit erhärten die Identität der Trimetaphosphate verschiedener Abkunft.

Natriumtrimetaphosphat.

1. Aus der Schmelze des Mononatriumorthophosphats:		2. Aus dem Ammoniumnatriumorthophosphat, gereinigt:	
	$t = 19{,}4^0$		
v	$\lambda 10^8$		$\lambda 10^8$
10	632		634
20	694		705
40	758		768
80	828		825
160	889		878

Von Fleitmann und Henneberg sind folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysirt worden:

$Na_3(PO_3)_3\,6\,H_2O$,
$Ag_3(PO_3)_3\,H_2O$,
$Pb_3\,2(PO_3)_3\,3\,H_2O$,
$Ba_3\,2(PO_3)_3\,6\,H_2O$,
$Ba_3\,2(PO_3)_3 \cdot Na_3(PO_3)_3\,12\,H_2O$.

Ferner sind von Hrn. C. Klemm und mir folgende Trimetaphosphate dargestellt und analysirt worden:

$K_3(PO_3)_2$, 33,05 % Kalium gefunden,
33,11 % berechnet, wasserfrei.

$Mn_3\,2(PO_3)_3\,9\,H_2O$,
$Co_3\,2(PO_3)_3\,9\,H_2O$,
$Zn_3\,2(PO_3)_3\,9\,H_2O$,
$Cu_3\,2(PO_3)_3\,9\,H_2O$,
$Ni_2Na_2\,2(PO_3)_3\,9\,H_2O$.

Die Wassergehalte dieser Hydrate lassen sich durch noch einfachere Zahlen ausdrücken, falls man sie in die Formel der Dimetaphosphate übersetzt.

Das Baryumtrimetaphosphat hat Eigenschaften, die die Darstellung der Trimetaphosphate aus diesem Salz recht bedeutend erschweren. Es ist sehr schwer löslich, zersetzt sich beim Erwärmen seiner Lösungen ziemlich rasch in Orthophosphat und ein nicht krystallisirendes Metaphosphat. Behandelt man das Pulver des Baryumtrimetaphosphats mit den Lösungen der Sulfate des Nickels, Kobalts, Kupfers, so erhält man, besonders beim Erwärmen, Lösungen nicht krystallisirender Metaphosphate.

Nach der schon von Fleitmann und Henneberg benutzten Methode des Umsatzes des Natriumtrimetaphosphats mit den Chloriden oder Sulfaten der entsprechenden Metalle erhält man die folgenden Salze. Bemerkenswerth ist, dass sich die Trimetaphosphate des Kobalts, Zinns und Kupfers ausserordentlich schwierig und langsam aus ihren Lösungen abscheiden, trotzdem die einmal gebildeten Salze sehr schwer löslich sind. Wir haben es hier offenbar nicht mit einfachen Uebersättigungserscheinungen zu thun. Es bleibt daher fraglich, ob jene Metaphosphate wirklich zur Reihe der Trimetaphosphate gehören.

Von den neu dargestellten Trimetaphosphaten schmelzen schon bei dunkler Rothgluth das Zinksalz und das Nickelnatrium-Doppelsalz; ein wenig schwerer schmilzt das Mangansalz; bei Weissgluth schmelzen das Kupfer- und das Baryumsalz. Die Schmelzen erstarren, rasch erkaltet, zu Gläsern, langsam abgekühlt, als krystallinische, poröse Massen. Sowohl das als Glas als auch das als poröse Masse erstarrte Baryummetaphosphat lösen sich in Wasser schneller und reichlicher als das Baryumtrimetaphosphathydrat.

Zur Analyse wurden die Salze mit Natriumcarbonat geschmolzen, die Schmelze in Wasser gelöst, die Lösung von den ungelösten Carbonaten getrennt, die Carbonate durch Glühen in die Oxyde übergeführt und die Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Dank dieser Methode sind die Zahlen für P_2O_5 durchgehends zu klein und die für die Metalloxyde zu gross ausgefallen, weil sich das Carbonat zum Theil wieder in ein Phosphat zurückbildet.

$Mn_3(PO_3)_3\,9H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
MnO	26,93	26,59 %
P_2O_5	51,96	53,19 „
H_2O	20,73	20,22 „
	99,62	

$Zn_3(PO_3)_3\,9H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
ZnO	30,72	29,33 %
P_2O_5	47,82	51,20 „
H_2O	20,77	19,47 „
	99,31	

$Cu_3(PO_3)_3\,9H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
CuO	29,59	28,81
P_2O_5	48,54	51,58
H_2O	21,33	19,61
	99,46	

$Co_3(PO_3)_3\,9H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
CoO	29,65	27,69 %
P_2O_5	49,40	52,39 „
H_2O	20,36	19,92 „
	99,41	

$Ni_2Na_2\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:

	Gefunden:	Berechnet:
NiO	18,50	18,67 %
(Na_2O	7,24)	7,76 „
P_2O_5	54,39	53,30 „
H_2O	19,87	20,27 „
	100,00	

Die Löslichkeiten jener Salze bei 20° in einem Liter Wasser, in Grammen, sind:

$Ba_3\,2(PO_3)_3\,6H_2O$:	14,3 Grm.
$Mn_3\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:	9,7 „
$Zn_3\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:	0,1 „
$Cu_3\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:	0,04 „
$Co_3\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:	nicht nachweisb. Mengen
$Ni_2Na_2\,2(PO_3)_3\,9H_2O$:	60,6 Grm.

III. Die sogenannte Metaphosphorsäure und die aus dieser gewonnenen krystallisirenden Salze des Kaliums, Natriums und Ammoniums.

Da die Analysen der Metaphosphorsäure verschiedener Autoren[1]) bedeutende Abweichungen ergeben, so ist es wahrscheinlich, dass ein Kriterium, welches angiebt, dass der beim Entwässern von Orthophosphorsäure erhaltene Rückstand Metaphosphorsäure geworden ist, nicht existirt. Die gefundenen Wassergehalte schwanken von 25 % bis 7,3 %. Aus ihren Formeln folgen für die drei Phosphorsäuren folgende Wassergehalte:

[1]) Gmelin-Kraut's Handb. 1, 2. Aufl. S. 122. (1872.)

Orthophosphorsäure . .	H_3PO_4	27,52 %	Wasser
Pyrophosphorsäure . .	$H_2P_2O_7$	20,22 „	„
Metaphosphorsäure . .	HPO_3	11,25 „	„

Auffallend niedrig sind die von H. Rose und Weber gegebenen Zahlen; dieselben fanden 7% bis 10% Wasser. Ihre Präparate repräsentiren offenbar Gemische von Metaphosphorsäure mit Phosphorsäureanhydrid, oder enthalten eine unbekannte Phosphorsäure, die wasserärmer als die Metaphosphorsäure ist.

Die concentrirte Lösung der Phosphorsäure wurde in einem Tiegel aus Gold erhitzt (Porzellan, Silber und Platin werden bei Rothgluth zu stark angegriffen), der Rückstand gewogen, nachdem er mit Soda geschmolzen war, und in Magnesiumpyrophosphat übergeführt.

Erhitzt man eine concentrirte Lösung von Orthophosphorsäure, so entweicht unter lebhaftem Kochen und Spritzen ein Theil des Wassers. Dampft man weiter ein, so hört das Kochen plötzlich auf. Der beim Abkühlen flüssig bleibende Rückstand enthält etwa 26% Wasser (s. nebenstehende Tab.: Nr. 1 u. 2). Der nach dem Aufhören des Kochens restirende Rückstand ist also fast reine Orthophosphorsäure. Fährt man mit der Erhitzung dieses Rückstandes fort, so beginnt derselbe nach einiger Zeit zu rauchen. Unterbricht man das Erhitzen in diesem Moment, so finden sich im Rückstande 19,4% Wasser (Tab.: Nr. 3). Beginnt die heisse Flüssigkeit zu rauchen, so entspricht die Zusammensetzung des Produktes fast genau der Pyrophosphorsäure. Beim Erkalten giebt die heisse, dünnflüssige Masse einen zähflüssigen Syrup, der bei weiterem Erhitzen fortfährt zu rauchen. Die folgenden drei Analysen zeigen, dass der Wassergehalt mit der Dauer der Erhitzung beständig, ja sogar bis unter den Wassergehalt der Metaphosphorsäure abnimmt. Der Rückstand Nr. 4, der in seiner Zusammensetzung fast der Metaphosphorsäure entsprach, bildete abgekühlt eine weiche, fadenziehende Masse. Die Rückstände 5 und 6 erstarrten beim Erkalten zu harten Gläsern. Die feste Metaphosphorsäure enthält weniger Wasser, als der Formel der Metaphosphorsäure entspricht. Hat beim Eindampfen einer Lösung von Orthophosphorsäure der Rückstand die Zusammensetzung der Metaphosphorsäure erreicht, so tritt

kein Merkmal auf, das uns dieses anzeigt, sondern es verdampft wie vor der Erreichung jener Zusammensetzung mehr Wasser, als dem sich verflüchtigendem Phosphorsäureanhydrid entspricht.

Nr.	Menge des abgewogenen Rückstandes	Daraus gewonnene $Mg_2P_2O_7$	Wassergehalt in den Rückständen
1	0,545 Grm.	0,611 Grm.	28,52 %
2	0,329 „	0,389 „	24,62 „
3	0,583 „	0,737 „	19,40 „
4	0,486 „	0,672 „	11,84 „
5	0,552 „	0,775 „	10,49 „
6	0,479 „	0,677 „	9,89 „

Ist die Orthophosphorsäure so stark entwässert, dass sie glasig erstarrt, so löst sie sich, wie schon Berzelius beobachtete, unter Knistern in Wasser. Diese wässrige Lösung giebt, mit Kalilauge übersättigt, einen krystallinischen Niederschlag, der etwa $^1/_{10}$ des in der Lösung verbleibenden Salzes beträgt. Nach Zusatz von Alkohol scheidet sich aus der Lösung nichts mehr aus. Die Lösungen der nicht glasig erstarrenden Massen geben mit überschüssiger Kalilauge keine Fällung, auch beim Zusatz von Alkohol scheidet die Lösung kein festes Salz, sondern nur eine concentrirte Lösung ab.

Es enthalten die Lösungen jener Massen mit weniger Wasser, als der Metaphosphorsäure entspricht, zwei Säuren: das Kalisalz der einen unterscheidet sich von dem der andern durch seine Schwerlöslichkeit in Kalilauge.

Die Analyse des in Kalilauge schwer löslichen, geschmolzenen Kalisalzes ergab 34,02 % Kalium; der Formel eines Kaliummetaphosphats würden 33,05 % Kalium entsprechen. Diese Analyse zeigt, dass jenes Kalisalz wirklich zu den Metaphosphaten gehört, dass also Säuren der Formel $H_2P_4O_{11}$, deren Vorkommen man in dem Metaphosphorsäureglas vermuthen könnte, entweder nicht existiren oder schnell in Metaphosphorsäuren übergehen. Je grösser der Wasserverlust des Produktes war, um so mehr β-Metaphosphorsäure, deren Kalisalz in Kalilauge unlöslich ist, hat sich gebildet.

Die Salze der β-Metaphosphorsäure sind in wässriger Lösung beständiger als die der α-Metaphosphorsäure, die vielleicht mit der Hexametaphosphorsäure identisch ist. Die

Salze beider Säuren sind ausserordentlich leicht löslich. Die der β-Metaphosphorsäure können durch Krystallisation von denen der α-Metaphosphorsäure getrennt werden.

Es ist bekannt, dass eine Lösung von zerflossenem Phosphorsäureanhydrid mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag giebt. Lässt sich aus dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid das Kalisalz der β-Metaphosphorsäure darstellen, so darf man die feste Metaphosphorsäure als ein Gemenge von α-Metaphosphorsäure und Phosphorsäureanhydrid betrachten.

Zwischen den aus dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid und aus der fest erstarrenden Metaphosphorsäure gewonnenen Kalium-, Natrium- und Ammonium-β-metaphosphaten konnte Hr. Treu, der die folgenden Salze darstellte und analysirte, keinen Unterschied für die Salze verschiedener Abstammung constatiren. Sowohl die Fällungen, die jene Salze mit Metallsalzlösung ergaben, als auch die mikroskopischen Bilder jener Präparate stimmten überein.

1. Das Kalium-β-metaphosphat.

Neutralisirt man zerflossenes Phosphorsäureanhydrid mit Kaliumcarbonat bis zur schwach sauren Reaction, so fällt reichlich Monokaliumorthophosphat. Nach vollständiger Neutralisation scheidet sich beim Einengen des Filtrats ein weicher Niederschlag aus, der eine gewisse Aehnlichkeit mit Kieselfluorkalium hat. Denselben weichen krystallinischen Niederschlag erhält man aus der glasig erstarrenden Metaphosphorsäure. Die Trennung der Mutterlauge vom Niederschlage ist ausserordentlich schwierig. Im lufttrocknen Salz gab die Analyse 15,8 % Wasser. Einem Molekül Krystallwasser würden 13,2 % Wasser entsprechen. Im wasserfreien Salz wurden gefunden:

	Aus der Formel KPO_3 folgen:
57,66 % P_2O_5 und 59,69 % P_2O_5.	60,09 % P_2O_5
42,00 „ K_2O und 40,31 „ K_2O.	39,91 „ K_2O.

2. Das Natrium-β-metaphosphat.

Aus einer Lösung von fester Metaphosphorsäure schied sich beim Neutralisiren der Lösung mit Natriumcarbonat Dinatriumorthophosphat mit 12 Mol. Krystallwasser ab.

Aus dem Filtrat schieden sich beim Eindampfen desselben bei 60° mikroskopische Krystalle ab, deren Trennung von der Mutterlauge ausserordentlich schwierig war. Im lufttrocknen Salz wurden gefunden 21,7 % Wasser (etwa 1,5 Mol.) Das geschmolzene Salz ergab 65,7 % P_2O_5, während ein reines Natriummetaphosphat 69,6 % P_2O_5 enthält.

3. Das Ammonium-β-metaphosphat

krystallisirt in der Kälte aus den mit Ammoniumcarbonat neutralisirten Lösungen des zerflossenen Anhydrids und der glasigen Metaphosphorsäure. Es wurden mikroskopische Krystalle erhalten, die leicht so weit zu reinigen sind, dass ihre Lösung mit Silbernitrat eine rein weisse Fällung giebt. Auch das trockne, krystallwasserhaltige Ammonium-β-metaphosphat geht nach einigen Wochen zum Theil in Orthophosphat über. Die Analyse ergab:

0,5726 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,503 Grm. Magnesiumpyrophosphat, und 0,426 Grm. lufttrocknes Salz gaben 0,7535 Grm. Ammoniumplatinchlorid. Gefunden wurden im wasserfreien Metaphosphat 72,88 % P_2O_5 und 25,63 % $(NH_4)_2O$. Die Formel NH_4PO_3 fordert 73,19 % P_2O_5. Im lufttrocknen Salz sind 23,60 % Wasser, welcher Gehalt etwa 3,4 Mol. Wasser entspricht.

Die Darstellung der Kalium- und Natrium-β-metaphosphate stösst auf viele Schwierigkeiten. Einerseits verwandeln sich die feuchten oder gelösten Salze in die sauren Orthophosphate, andererseits sind die mikroskopischen Krystalle ausserordentlich schwierig und nur unter sehr bedeutenden Verlusten von ihrer Mutterlauge zu trennen und drittens geht die Ausscheidung der Salze aus ihren Lösungen ausserordentlich schwierig vor sich. Nach vielfachen Versuchen erwies es sich, dass man bei starkem Einengen der Lösungen bei 50°, Absaugen der Mutterlaugen auf Thonplatten und nochmaliger Wiederholung dieser Manipulation am schnellsten zum Ziele gelangt.

Es existiren also sowohl in dem zerflossenen Phosphorsäureanhydrid als auch in der festen Metaphosphorsäure Metaphosphorsäuren, die neutral reagirende, krystallisirende Kalium-, Ammonium- und Natriummetaphosphate geben. Die aus dem Anhydrid und aus der festen Metaphosphorsäure erhaltenen

Salze sind identisch. Jene drei Metaphosphate sind wahrscheinlich die Salze ein und derselben Metaphosphorsäure. Mit Kupferlösung geben die Lösungen der drei Salze einen blassblauen, pulvrigen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag, der beim Erwärmen der Lösungen schnell entsteht. Dieser Niederschlag hat die Zusammensetzung eines Pyrophosphats, er enthält Kupfer, Natron und 27,45 % Wasser. Durch Umsetzung mit Natriumsulfid erhält man Natriumpyrophosphat. Eine solche Umwandlung der Metaphosphorsäure in wässriger Lösung ist meines Wissens noch nie sicher beobachtet. Das Kupfer zeichnet sich überhaupt durch die Eigenschaft aus, leicht Pyrophosphate zu liefern unter Bedingungen, unter welchen man zu erwarten berechtigt ist, Metaphosphate sich bilden zu sehen. So giebt die bei der Darstellung des Kupferdimetaphosphats sehr metaphosphorsäurereiche blaue Mutterlauge, in Wasser gelöst und mit Alkohol gefällt, eine blassblaue, flockige Fällung, die mit Natriumsulfid zersetzt Natriumpyrophosphat giebt.

Giesst man zu einer Lösung von Kupferchlorid eine solche von Metaphosphorsäure und fällt dann die Lösung mit Alkohol, so entsteht ein hellgrüner, pulvriger Niederschlag, der nach Umsetzung mit Schwefelnatrium Natriumpyrophosphat, verunreinigt mit Natriummetaphosphat, giebt.

Betreffs der Bildung von Pyrophosphat unter dem Einfluss von Kupfer, Baryum und Blei aus Schmelzen, die auf ein Atom Phosphor ein Aequivalent Metall enthalten, s. S. 469.

IV. Das leicht lösliche Natriummetaphosphat Graham's.

Dem bekannten leicht löslichen Natriummetaphosphat, dem Salze Graham's, ertheilte Fleitmann[1]) die Formel $(NaPO_3)_6$, weil dasselbe mit Chlorammonium ein Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_5Na(PO_3)_6$ bildet. Das Natriumatom dieses Salzes ist durch Ammonium nicht vertretbar.

Folgende Versuche werden zeigen, dass das Salz Graham's kein einheitlicher Stoff ist, sondern dass es ein Gemenge aus einem Hexametaphosphat $6Na(PO_3)_6$ mit mehreren anderen Hexametaphosphaten darstellt.

---

[1]) Fleitmann, Pogg. Ann. 78, 362. (1849.)

Giesst man eine Lösung des Graham'schen Salzes in überschüssige Silbernitratlösung, so theilt sich die Fällung in zwei Schichten, ein krystallinisches Silbersalz und eine terpentinartige, schwere Flüssigkeit. Beide sind mechanisch leicht von einander zu trennen.

Das erste krystallinische Salz zersetzt sich beim Waschen mit Wasser merkbar, doch lässt es sich von den Nitraten vollständig befreien, ohne dass es seine Zusammensetzung wesentlich ändert. Die Analyse ergab 57,71 % Silber; berechnet 57,75 % Silber; ferner wurden 0,4 % Natrium gefunden.

Beim Waschen mit Alkohol wird das Salz nicht zersetzt, lässt sich aber so nicht rein darstellen. Nach langem Waschen enthielt es noch 1,0 % Natrium, nicht unbedeutende Mengen von Nitraten und 56,5 % Silber.

Das zweite, terpentinartige Salz enthielt 48,66 % Silber und 3,81 % Natrium. Behandelt man dieses Salzgemenge mit Silbernitratlösung, so wird die harzartige Masse nach mehreren Tagen fest. Die Analyse des festen in Wasser vollkommen unlöslichen Salzes ergab 53,2 % Silber, also mehr Silber als der Formel $Ag_5Na(PO_3)_6$ entspricht.

Das erste Salz giebt, mit Chlornatrium zersetzt, ein sehr leicht lösliches Natriumsalz, welches nicht krystallisirt. Dasselbe ist, wie wir später sehen werden, wahrscheinlich das Salz $6Na(PO_3)_6$. Dieses verhält sich in seinen Reactionen sehr ähnlich dem Salze Graham's, woraus zu schliessen ist, dass das Salz $6Na(PO_3)_6$ wirklich im Salze Graham's enthalten ist. Die Abweichungen in den Reactionen beider sind wohl der Anwesenheit anderer Hexametaphosphate im Salze Graham's zuzuschreiben.

Das Salz $6Na(PO_3)_6$ giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der sich ganz wie der, aus dem das Natronsalz dargestellt wurde, verhält. Beim Schütteln unter Wasser ballt er sich zusammen, beim Kochen fliesst er zu einer zähen Masse zusammen. Das Salz $6Na(PO_3)_6$ und das von Graham geben mit Eisen-, Nickel-, Kupfer- und Zinksulfat, mit Kobaltnitrat und Quecksilberchlorid und Lithiumchlorid keine Fällungen. Ganz ähnliche Fällungen, die im Ueberschuss der Natronsalze löslich sind und zu harzigen Flüssigkeiten zusammenfliessen, erhält man mit Mangan- und Magnesiumsulfat,

mit Urannitrat und Chlorkalium. Flockige Niederschläge, die weder im Ueberschuss der Natronsalze noch der Fällungsmittel löslich sind, geben Baryumchlorid und Bleiacetat. Es unterscheiden sich die beiden Salze durch ihr Verhalten zu Silbernitrat und zu Strontiumchlorid; die Fällung durch das Graham'sche Salz ballt sich beim Schütteln zum Klumpen, während die des Salzes $6Na(PO_3)_6$ flockig bleibt. Schliesslich ist die Fällung durch Magnesiumsulfat beim Salze Graham's im Ueberschuss des Fällungsmittels nur theilweise löslich, während der Niederschlag des anderen Salzes sich leicht und vollständig in überschüssiger Lösung von Magnesiumsulfat löst.

Die beschriebenen Reactionen des Graham'schen Salzes weichen von den durch Heinrich Rose[1]) beobachteten ein wenig ab. Für die Mengenverhältnisse der verschiedenen, das Metaphosphat Graham's bildenden Salze sind die Temperatur und die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Schmelze abkühlt, von Einfluss. Das von mir untersuchte Präparat war auf dem Bunsenbrenner geschmolzen und in eine kalte Platinschale gegossen worden.

Alle Natriummetaphosphate verwandeln sich beim Schmelzen in das Salz Graham's, die Lösungen dieser verschiedenen glasartigen Schmelzen besitzen bis 20% verschiedene Leitfähigkeiten. Ob nur die Abkühlungsverhältnisse oder auch die Abstammung der Schmelzen auf ihre Zusammensetzung von Einfluss sind, ist nicht näher untersucht worden.

Für das aus dem Silbersalz dargestellte Natriumhexametaphosphat ist die Formel $6Na(PO_3)_6$ zu wählen. Erstens hat ein Vergleich der elektrischen Leitfähigkeit der analogen Lithium-, Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalze gelehrt, dass in diesem Salze in der That alle Natriumatome bei genügend grosser Verdünnung Ionen werden können. Zweitens stimmen unter Annahme jener Formel die aus den Leitfähigkeiten berechneten Gefrierpunktserniedrigungen mit den beobachteten genügend überein.

V. Hexametaphosphate.

1. Aus dem unlöslichen Kaliummetaphosphat.

Fügt man zum schwer löslichen Kaliummetaphosphat, welches man leicht durch Schmelzen des sauren Kaliumortho-

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. **76**, 1. (1849.)

phosphats erhält, die äquivalente Menge einer Silbernitratlösung, so bleiben die quadratischen, an ihren Enden senkrecht abgeschnittenen Krystalle des Kaliummetaphosphats scheinbar unverändert. Es tritt aber Kalium in Lösung und Silber in das Metaphosphat.

Nach dem Auswaschen enthielt das von Nitraten freie, lufttrockne Krystallpulver 1,6 % Wasser und 38,8 % Silber. Das Salz schmilzt bei 300° und erstarrt als klares Glas. Der Formel $K_2Ag_4(PO_3)_6H_2O$ entsprechen 1,8 % Wasser und 42,2 % Silber.

Obwohl zur vollständigen Bildung des Salzes

$$Ag_4K_2(PO_3)_6H_2O$$

nicht mehr als wenige Tage nöthig sind, so wurde doch die Behandlung des Kaliummetaphosphats mit Silbernitratlösung acht Wochen fortgesetzt. Die Analyse ergab im wasserfreien, bei 60° getrockneten Salz:

Ag	43,82 %	Die Formel	43,86 %
K	7,90 „	$Ag_4K_2(PO_3)_6$	7,96 „
PO_3	48,12 „	fordert:	48,18 „
	99,84 %		100,00 %

Da sich nach kurzer Zeit fast dasselbe Produkt gebildet hat, welches man nach achtwöchentlicher Einwirkung von Silbernitrat auf Kaliummetaphosphat erhält, so ist bewiesen, dass die beiden im Silberkaliummetaphosphat vorhandenen Kaliumatome auf dem gegebenen Wege überhaupt nicht durch Silberatome ersetzbar sind.

Dieser Befund wird durch das Verhalten desselben Kaliummetaphosphats zu Chlorstrontiumlösung bestätigt.

Nach längerer Behandlung des Kaliummetaphosphats mit gesättigter Chlorstrontiumlösung ergaben die Analysen Herrn Kurrol's in dem chloridfreien, aus unregelmässig begrenzten Partikeln bestehenden Produkte:

Nach vierwöchentl. Behandlung u. dreimal. Erneuerung d. Lösung in der Woche wurden im lufttrocknen Produkt gefunden:

H_2O	2,82 %
Sr	18,65 „
K	14,67 „
PO_3	63,30 „
	99,43 %

Nach weiterer vierwöchentlicher Behandlung unter täglicher Erneuerung der Lösung wurden im wasserfreien Produkt gefunden:

		Der Formel $Sr_2K_2(PO_3)_6$ entsprechen:
Sr	24,17	24,16 %
K	10,56	10,76 „
PO_3	64,98	65,18 „
	99,72	100,00 %

Im lufttrocknen, achtwöchentlicher Einwirkung von Strontiumchlorid ausgesetztem Produkt sind 4,63% Wasser vorhanden. Dem Hydrate $3(Sr_2K_2(PO_3)_6) + 4H_2O$ entsprechen 4,60% Wasser.

Baryum tritt so langsam in das Kaliummetaphosphat ein, dass die Bildung eines Endproduktes nicht abgewartet werden konnte. Nach achtwöchentlicher Behandlung mit einer gesättigten Baryumchloridlösung unter wöchentlich viermaliger Erneuerung der Lösung wurden im lufttrocknen, chloridfreien Produkt kein Wasser und nur 1,61% Baryum gefunden.

Mit den Lösungen von Chlornatrium, Chlorammonium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Kupfersulfat, Nickelsulfat und Kobaltnitrat behandelt, quoll das Kaliummetaphosphat bald zu kautschukartigen Massen auf, die sich in reinem Wasser lösen. Nur eines dieser Produkte wurde näher untersucht, nämlich das Natriumderivat des Kaliummetaphosphats.

Das Dikaliumtetranatriumhexametaphosphat.

Hier möge die Darstellung und die Analyse des Salzes Platz finden. Die Discussion der Constitution des Salzes kann erst nach Vergleich der Leitfähigkeiten dieses und des folgenden Natriumhexametaphosphats erfolgen. Mit Chlornatriumlösung setzt sich das Kalium - Silbermetaphosphat $K_2Ag_4(PO_3)_6H_2O$ leicht um, indem sich Chlorsilber und eine sehr zähe Lösung des Kaliumnatriumsalzes bildet. Trotzdem das Kaliumsilbersalz mit einer nicht genügenden Menge von Chlornatrium versetzt war, konnte das Ende der Reaction mechanischer Ursachen wegen nicht abgewartet werden, sondern es musste das Salz noch besonders gereinigt werden. Alkohol fällt aus der Lösung eine kautschukartige Masse, die ausgepresst elastisch und dehnbar wie erwärmter Kautschuk, beim Reissen ähnliche Fäden wie dieser gab. Durch zweimalige Lösung und Fällung der Substanz mit Alkohol wurde das Salz chloridfrei. Getrocknet bildet es eine hornartige Masse, die sich beim Uebergiessen mit Wasser unter vorhergehender Quellung leicht löst. Die 3 procent. Lösung des Salzes ist dickflüssig wie Glycerin, und wird durch Chlornatrium und Chlorkalium wie ein Colloid gefällt. Mit Chlorkalium bildet

sich nicht mehr das ursprüngliche unlösliche Kaliummetaphosphat zurück. Das getrocknete, hornartige Salz enthält etwa 14% Wasser, schmilzt leicht unter Aufschäumen und giebt bei dunkler Rothgluth einen Fluss. Die klare, glasartige Schmelze enthält 12,23% Kalium, die Formel $2K(Na_4(PO_3)_6)$ fordert 12,14% Kalium.

Dasselbe Kaliumnatriummetaphosphat kann man aus dem Strontiumkaliummetaphosphat durch Behandeln mit Natriumsulfatlösung und direct aus dem schwer löslichen Kaliummetaphosphat durch Behandeln desselben mit Chlornatriumlösung erhalten. Nimmt man auf 1 Aequivalent Kaliummetaphosphat 2 Aequivalente Chlornatrium, so tritt sofort eine Reactien ein; in die Lösung geht Kalium, und das Pulver des Kaliummetaphosphats schwillt unter Aufnahme von Natrium. Giesst man die Lösung von dem gallertartigen Ungelösten und presst dieses aus, so löst sich die Gallerte leicht und vollständig zu einer zähen Flüssigkeit, die auf Zusatz von Salzen oder Alkohol dieselben Fällungen wie das aus dem $K_2Ag_4(PO_3)_6$ erhaltene Salz giebt. Zur Trennung des Salzes von den Chloriden wurde wie oben verfahren. Das bei 70° getrocknete Salz stellt eine hornartige Substanz dar, die 13,36% Wasser und wasserfrei 13,8% Kalium enthielt (berechn. nach der Formel $K_2Na_4(PO_3)_6$ 12,1% Kalium). Das Salz reagirt, wie das aus dem Kaliumsilbermetaphosphat dargestellte, vollkommen neutral; bei höherer Temperatur wird die Lösung desselben bald sauer.

Lässt man in anderen Verhältnissen Chlornatrium auf Kaliummetaphosphat (3 Aequ. KPO_3 auf 2 Aequ. NaCl) wirken, so erhält man ein ähnliches Doppelsalz, welches die colloidalen Eigenschaften des vorigen nicht mehr so deutlich zeigt, auch in Alkohol und Salzlösungen viel leichter löslich ist, als jenes. Nach wiederholtem Fällen mit Alkohol und Trocknen bei 70° ergab die chloridfreie Masse 9,64% Wasser und 21,07% Kalium; für $K_4Na_2(PO_3)_6$ berechnen sich 23,08% Kalium.

Ein Salz der Formel $NaK_5(PO_3)_6$ existirt nicht. Nachdem mehrere Wochen lang 1 Aequ. Kaliummetaphosphat auf Chlornatriumlösung (enthaltend $^1/_6$ Aequ. NaCl) eingewirkt hatte, wurde die elastische Masse von der Lösung getrennt und mit Wasser behandelt. Es löst sich aber nur ein Theil des Salzes, das Ungelöste war unverändertes Kaliummetaphosphat.

2. Das Dinatriumtetranatriummetaphosphat.

Aus folgenden unlöslichen, zuerst von Maddrell durch Zusammenschmelzen von Salz und Orthophosphorsäure erhaltenen Metaphosphaten: Silber-, Cadmium-, Baryum-, Blei- und Wismuthmetaphosphaten, erhält man durch Behandeln mit überschüssigen Natriumsulfidlösungen elastische Massen. Diese lösen sich in Wasser; nach Filtration vom Metallsulfid kann durch wiederholte Fällung mit Alkohol ein sulfidfreies Natriummetaphosphat gewonnen werden. Dieses Natriummetaphosphat löst sich in Wasser zu einer äusserst zähen Lösung, aus der Alkohol und Natriumsalze kautschukartige Massen fällen. Betreff seines Verhaltens zu den Lösungen schwerer Metalle ist dieses Salz mit dem vorigen, dem Dikaliumtetranatriummetaphosphat, identisch. Von allen anderen Metaphosphaten unterscheiden sich beide in dieser Hinsicht in charakteristischer Weise. Sie geben Niederschläge, die im Ueberschuss der Metaphosphate löslich, im Ueberschuss der Fällungsmittel unlöslich sind und viel leichter als die des Graham'schen Salzes zusammenfliessen. Solche erhält man mit Lösungen von Nickel-, Zink-, Mangan- und Magnesiumsulfat, Uran-, Kobalt- und Silbernitrat, Calcium- und Strontiumchlorid. Die Fällung mit Ferrosulfat ist im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich. Die Niederschläge mit Bleiacetat, Baryum- und Eisenchlorid fliessen nicht zusammen und sind im Ueberschuss der Metaphosphate unlöslich. Keine Fällungen geben die Lösungen von Kupfersulfat, Lithium- und Quecksilberchlorid.

Die vollständige Identität des Verhaltens beider Salze gegenüber den Lösungen schwerer Metalle beweist, dass beide die Salze ein und derselben Säure sind.

Constitution des Dikalium- und Dinatriumtetranatriumhexametaphosphats.

Die Leitfähigkeiten der beiden Salze ergeben sich wie folgt: v bedeutet die Anzahl von Litern, in denen ein Grammmolekül des Salzes, entsprechend der am Kopfe der Tabelle gegebenen Formel, gelöst war.

$t = 18{,}8$			$t = 20{,}0$		
$2\,Na(Na_4(PO_3)_6)$			$2\,K(Na_4(PO_3)_6)$		
v	$\lambda\,10^8$		v	$\lambda\,10^8$	
8	769		61,5	1167	
16	840		123	1224	
32	900		246	1274	
64	951		492	1327	
128	1001		984	1376	
256	1060		1968	1428	
512	1118		3936	1509	
1024	1164		7872	1603	
2048	1206		15740	1733	1712
4096	1252		31490	1712	
8190	1281	1259			
16380	1258				
32770	1247				

Die Differenz zwischen den Maximalwerthen $\lambda\infty$ ist bei 19,4°:

$K_2Na_4(PO_3)_6$	$\lambda\infty$ 1705
$Na_2Na_4(PO_3)_6$	$\lambda\infty$ 1276
	429

Als doppelte Differenz für die Geschwindigkeiten von Kalium und Natrium ergiebt sich aus den Angaben von Kohlrausch bei 19,4° die Zahl 384, ein um 12% kleinerer Werth als der oben gefundene.

Die Geschwindigkeiten von Kalium- und Natrium-Ionen ergeben sich bei 19,4° zu $K = 559$ und $Na = 365$. Nach Kohlrausch ist die Leitfähigkeit eines Salzes bei grosser Verdünnung gleich der Summe der Geschwindigkeiten seiner Ionen.

Falls in unseren Salzen alle Natrium- und Kalium-Atome in sehr verdünnten Lösungen im Stande wären, Ionen zu werden, so würden sich für unsere Salze als minimale Maximalwerthe des Leitvermögens bei unendlicher Verdünnung folgende ergeben: $K_2Na_4(PO_3)_6 = 2578$ und $Na_2Na_4(PO_3)_6 = 2190$. Diese Werthe des Leitvermögens bei grosser Verdünnung sind minimal Werthe, zu denen noch die Geschwindigkeit des negativen Radicals $(PO_3)_6$ addirt werden müsste. Die Maximalwerthe 2578 und 2190 sind bedeutend grösser als die durch den Versuch gefundenen. Daraus folgt, dass offenbar nicht allen Natriumatomen in jenen beiden Salzen die Fähigkeit, in sehr verdünnten Lösungen sich in Ionen zu verwandeln, zukommt.

Nimmt man im Salze $2\,KNa_4(PO_3)_6$ und im Salze $2\,NaNa_4(PO_3)_6\,2K$ und $2Na$ als Ionen an, so stimmt die Differenz der beobachteten Maximalwerthe mit der aus dem

Kohlrausch'schen Summationsgesetz berechneten Differenz, wie wir oben sahen, genügend überein.

In unseren Salzen sind also vier Natriumatome fester an das negative Radical gebunden, als die zwei anderen Natrium-, resp. Kaliumatome. Es wäre zu erwarten, dass dieser Verschiedenheit im Verhalten dem electrischen Strom gegenüber sich der parallele Unterschied im chemischen Verhalten zeigen würde. Doch konnte unter Anwendung folgender Reagentien ein solcher nicht gefunden werden.

Durch chemische Agentien sind alle Natriumatome unter Zerfall des negativen Ions abspaltbar. Kaliummetantimoniat fällt aus beiden Salzen das Natrium. Die Lösungen unserer Salze, in überschüssige Silbernitratlösung gegossen, geben Silbersalze von gleichem Aussehen.

Das aus dem Kaliumnatriumsalz dargestellte Silbersalz enthält lufttrocken, frei von Nitraten, 27,7 % Wasser, geschmolzen 57,35 % Silber (berechnet 57,70 % Silber) und 0,5 % Kalium, resp. Natrium.

Ob die beiden Salze nicht vielleicht Trihexametaphosphate oder Dodekametaphosphate sind, lässt sich zur Zeit aus ihren Gefrierpunktserniedrigungen[1]) nicht mit Sicherheit entscheiden. Am wahrscheinlichsten erscheint jedoch die Annahme, dass es Hexametaphosphate sind.

Wir werden weiter unten (S 444) sehen, dass man aus einem Lithiummetaphosphat durch Behandeln desselben mit Chlornatriumlösung in analoger Weise, wie man aus dem unlöslichen Kaliummetaphosphat das Salz $2K(Na_4(PO_3)_6)$ erhält. aus jenem ein Salz der Formel $2Li(Na_4(PO_3)_6)$ gewinnt. Die drei Salze:

$$2K,\ Na_4(PO_3)_6,\quad 2Li,\ Na_4(PO_3)_6,\quad 2Na,\ Na_4(PO_3)_6,$$

sind als Salze ein und derselben Säure $2H,\ Na_4(PO_3)_6$ nicht als Doppelsalze im gewöhnlichen Sinne zu betrachten, sondern als Salze einer neuen complexen Säure, die Natrium im negativen Ion enthält. Aehnliche complexe Säuren, die Platinchlorwasserstoffsäure, die Ferrocyanwasserstoffsäure, sind schon lange bekannt. Von besonderem Interesse erscheint der Umstand, dass auch die Metalle der Alkalien in negative Complexe einzutreten vermögen; wenn Natrium und Kalium als Bestandtheile negativ geladener Ionen auftreten, welchem Metall

[1]) Tammann, Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 137. (1890.)

will man dann diese Fähigkeit absprechen? Während der Ferrocyancomplex und andere recht beständig sind, geht aus dem, was über das chemische Verhalten der Alkalimetalle enthaltenden Complexe angegeben ist, hervor, dass diese viel weniger stabil sind.

3. Lithiummetaphosphate.

Nach Rammelsberg[1]) erstarrt das entwässerte und geschmolzene Monolithiumorthophosphat, ähnlich wie das Mononatriumorthophosphat, beim Erkalten zu einem festen Glase. Wahrscheinlich verhält sich das glasige, in Wasser leicht lösliche Lithiummetaphosphat ähnlich dem ganz analogen Natriumsalz, und ist wohl wie dieses ein Gemenge mehrerer Metaphosphate (S. 432). Lässt man die Schmelze des Mononatriumorthophosphats langsam erstarren, so bildet sich Natriumtrimetaphosphat. Hrn. Treu gelang es, bei langsamem Entwässern des Monolithiumorthophosphats ein krystallinisches, in Wasser unlösliches Lithiummetaphosphat darzustellen. Dieses ist in seinem chemischen Verhalten den Natriummetaphosphaten durchaus unähnlich, zeigt aber vollkommene Analogie mit dem unlöslichen Kaliummetaphosphat. Beim langsamen Abkühlen der Schmelze des Monolithiumorthophosphats erhält man eine durch und durch krystallisirte Salzmasse, die mit der sich beim langsamen Entwässern des Lithiumorthophosphats bildenden identisch ist.

Die Darstellung des unlöslichen Lithiummetaphosphats.

1. Man dampft das saure Lithiumorthophosphat, welches man durch Auflösen von Lithiumcarbonat in wenig mehr als der entsprechenden Menge Orthophosphorsäure erhält, ein, wobei die Masse schliesslich fest wird, und erhitzt darauf bei erhöhter Temperatur; die Masse wird bald syrupartig und nach einiger Zeit wieder fest, indem sie einen festen, porcellanartigen Kuchen bildet. Nachdem man die trockne Salzmasse gepulvert hat, erhitzt man 3 bis 4 Stunden bei schwacher Rothgluth, um alles Wasser zu vertreiben. Das Lithiummetaphosphat stellt man am besten in einer Porcellanschale dar,

[1]) Rammelsberg, Chem. Abhandl. S. 392, Berlin 1888.

denn in einer Platinschale schmilzt die ganze Masse leicht zu einem Glase zusammen. Das Salz dieser Darstellung wird im Folgenden mit $LiPO_3$ (1) bezeichnet werden. In dem mit Wasser bis zur neutralen Reaction gewaschenen und getrockneten Salze fand Hr. Treu 82,60% P_2O_5; der Formel $LiPO_3$ entsprechen 82,53% P_2O_5.

2. Schneller führt das folgende Verfahren zum Ziel. Man entwässert das saure Lithionphosphat, bis es eine zähe Schmelze bildet, und lässt dann langsam über der Gasflamme erkalten. Auf diese Weise erhält man eine krystallinische Masse mit häufig eingesprengten säulenförmigen Krystallen. Das so dargestellte Salz wird mit $LiPO_3$ (2) bezeichnet werden. Unter dem Mikroskop zeigt $LiPO_3$ (1) sehr kleine unregelmässige Partikel, während beim gepulverten $LiPO_3$ (2) die Trümmer säulenförmiger Krystalle zu unterscheiden sind.

Die folgende Untersuchung der Lithiummetaphosphate ist von Hrn. Weidemann ausgeführt.

Doppelsalze aus dem unlöslichen Lithiummetaphosphat.

Behandelt man die unlöslichen Lithiumphosphate, gleichgültig welcher Darstellung, mit den Lösungen von Ammonium-, Kalium- und Natriumsalzen, so erhält man Salze von der Formel $LiM_2(PO_3)_6$. Die dargestellten Salze sind:

$Li(NH_4)_2(PO_3)_3 + 4aq.$, $LiK_2(PO_3)_3 + 2aq.$, $LiNa_2(PO_3)_3 + 3aq.$

1. Lithiumdiammoniummetaphosphat.

Das Salz bildet sich beim Behandeln des unlöslichen Lithiummetaphosphats mit einer Chlorammoniumlösung. Bei Zimmertemperatur waren schon nach einer Woche zwei Atome Lithium durch Ammonium ersetzt; durch weiteres Behandeln des Produktes mit einer frischen Chlorammoniumlösung konnte in das Salz nicht mehr Ammonium eingeführt werden. Das Lithiumdiammoniummetaphosphat ist in kaltem Wasser nicht merklich löslich. Erhitzt man es unter Wasser bis 70°, so löst es sich schnell und reichlich. Die schwach sauer reagirende Lösung scheidet nach Erkalten nicht wieder das ursprüngliche Salz aus. Das Lithiumdiammoniummetaphosphat hat also bei seiner Auflösung in Wasser eine molekulare Umwandlung erlitten.

Die Analyse ergab: nach dem Glühen von 0,3075 Grm. des lufttrocknen Salzes mit Natriumpyrophosphat einen Verlust von 0,0931 Grm. Nach Austreiben des Ammoniaks durch Kochen mit Barytwasser wurden aus 0,5968 Grm. Salz 0,7496 Grm. $(NH_4)_2PtCl_6$ erhalten. Nach der Ueberführung des Metaphosphats in Orthophosphat mit concentrirter Schwefelsäure wurden durch Fällen aus der essigsauren Lösung mit Eisenchlorid aus 1,0191 Grm. Salz 0,6142 Grm. P_2O_5 und 0,1586 Grm. Li_2SO_4 gewonnen.

	Gefunden:	Ber. nach d. Formel $Li(NH_4)_2(PO_3)_3+4aq.$:	
Li_2O	4,25	Li_2O	4,27 %
$(NH_4)_2O$	14,75	$(NH_4)_2O$	14,79 „
P_2O_5	60,26	P_2O_5	60,49 „
H_2O	20,64	H_2O	20,45 „ .
	99,90		

2. Lithiumdikaliummetaphosphat.

Betreffs der Darstellung und des Verhaltens des Salzes zu Wasser gilt das beim Lithiumammoniummetaphosphat Gesagte.

Die Analyse ergab beim Glühen von 0,3442 Grm. lufttrockner Substanz 0,036 Grm. Verlust. Die Phosphorsäure wurde mit Salpetersäure und Quecksilber abgeschieden. Die Chloride von Kalium und Lithium wurden durch Aetheralkohol getrennt. Aus 1,0030 Grm. Substanz wurden 0,9264 Grm. $Mg_2P_2O_7$, 0,4119 Grm KCl und 0,1568 Grm. Li_2SO_4 erhalten.

	Gefunden:	Ber. nach d. Formel $LiK_2(PO_3)_3+2aq.$:	
K_2O	25,95	K_2O	26,30 %
Li_2O	4,11	Li_2O	4,20 „
P_2O_5	59,16	P_2O_5	59,45 „
H_2O	10,60	H_2O	10,05 „
	99,82		100,00 %.

Durch Behandlung der beiden festen Salze mit einer Lösung von Silbernitrat erhält man aus den beiden Salzen ein und dasselbe Silbermetaphosphat, dessen Wassergehalt mit dem aus dem folgenden Salze Gewonnenen identisch ist.

Nach elftägiger Einwirkung der Silbernitratlösung ergab die Analyse in dem aus dem $LiK_2(PO_3)_3$ gewonnenen Produkt (a) und in der aus dem $Li(NH_4)_2(PO_3)_3$ erhaltenen Substanz (b):

(a)		(b)			
Ag_2O	57,41 %	Ag_2O	57,45 %	Ber. gemäss: $2AgPO_3+H_2O$:	
K_2O	1,81 „	$(NH_4)_2$	0,90 „	Ag_2	59,16 %
Li_2O	—	Li_2O	—	H_2O	4,59 „ .
H_2O	4,66 „	H_2O	4,62 „		

3. Lithiumnatriummetaphosphat.

Dieses Salz bildet unter concentrirten Chlornatriumlösungen eine kautschukartige Masse, welche sich beim Verdünnen der

Chlornatriumlösung aufzulösen beginnt und in reinem Wasser leicht löslich ist. Bei der Darstellung des Salzes wurde daher in folgender Weise verfahren. Das unlösliche Lithiummetaphosphat wurde mit Bromnatriumlösung, unter der es bald aufquoll, geknetet; nach 24 Stunden erschien die kautschukartige Masse homogen und wurde von der Bromnatriumlösung durch Auspressen getrennt. Die rückständige Masse wurde durch wiederholtes Eintauchen in Alkohol und Auspressen vom Bromnatrium befreit.

Die Analyse ergab in 0,2241 Grm. lufttrockner Substanz 0,0363 Grm. Wasser. Aus 1,0234 Grm. derselben Substanz wurden 0,6297 Grm. P_2O_5, 0,3376 Grm. NaCl und 0,1626 Grm. Li_2SO_4 gewonnen. In der wasserfreien Substanz wurden

	gefunden:	Ber. nach der Formel $LiNa_2(PO_3)_3$:	
Li_2O	5,20	Li_2O	5,18 %
Na_2O	21,01	Na_2O	21,40 „
P_2O_5	73,79	P_2O_5	73,42 „
	100,00		100,00 %.

Der gefundene Wassergehalt, 16,92 %, würde etwa $3^1/_4$ Molekülen Krystallwasser entsprechen. Da die Substanz, wie alle colloidalen Stoffe, sehr schwer lufttrocken wird, so darf man wohl 3 Mol. Krystallwasser annehmen.

Die Constitution des Lithiumnatriummetaphosphats:

$$2Li(Na_4(PO_3)_6).$$

Die eigenthümlichen colloidalen Eigenschaften des Lithiumnatriummetaphosphats geben zur Vermuthung Anlass, dass dieses das Lithionsalz der früher gefundenen (S. 440) Di-tetranatriumhexametaphosphorsäure ist.

In der That geben Lösungen von Lithiumdinatriummetaphosphat mit Lösungen von Metallen genau die früher beschriebenen Fällungen der Salze der Di-tetranatriumhexametaphosphorsäure. Von den Fällungen, welche die Salze $2K,Na_4(PO_3)_6$ und $2Li,Na_4(PO_3)_6$ ergeben, wurden zwei analysirt. Die Analysen weisen die Identität sowohl des Baryum- als auch des Silbersalzes aus jenen Metaphosphaten nach. Die Lösungen des $2KNa_4(PO_3)_6$ und $2LiNa_4(PO_3)_6$, in Lösungen von Silbernitrat und Baryumchlorid gegossen, gaben pulverige, leicht auszuwaschende Niederschläge, die 12 Stunden an der Luft liegend, als lufttrocken betrachtet werden konnten.

Baryumsalze.

1. Aus Di-Lithiumtetranatriummetaphosphat dargestellt. Aus 0,9295 Grm. Baryummetaphosphat wurden 0,1860 Grm. Wasser, 0,5792 Grm. $BaSO_4$ und 0,5685 Grm. $Mg_2P_2O_7$ erhalten.

2. Aus Di-Kaliumtetranatriummetaphosphat dargestellt. 1,1265 Grm. Substanz gaben 0,2273 Grm. Wasser, 0,7013 Grm. $BaSO_4$ und 0,6547 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	1.		2.
BaO	40,92 %	BaO	40,88 %
P_2O_5	38,99 „	P_2O_5	38,83 „
H_2O	20,01 „	H_2O	20,13 „
	99,92 %		99,84 %.

Der Formel $Ba(PO_3)_2 + 4H_2O$ entspricht folgende Zusammensetzung:

BaO	41,73 %
P_2O_5	38,67 „
H_2O	19,60 „
	100,00 %.

Das Salz bildet lufttrocken ein weisses Pulver, welches sehr schwer, nur vor dem Gebläse, schmilzt. Die Präparate enthalten Spuren von Lithium, resp. Kalium.

Silbersalze.

1. Aus Lithiumdinatriummetaphosphat dargestellt. 1,0786 Grm. Substanz gaben 0,0526 Grm. Wasser, 0,7824 Grm. AgCl und 0,6101 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

2. Aus Kaliumdinatriummetaphosphat dargestellt. 0,9361 Grm. Substanz gaben 0,0419 Grm. Wasser, 0,6806 Grm. AgCl und 0,5328 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	1.		2.
Ag_2O	58,65 %	Ag_2O	58,78 %
P_2O_5	36,07 „	P_2O_5	36,29 „
H_2O	4,88 „	H_2O	4,48 „
	99,50 %		99,55 %.

Der Formel $2AgPO_3 + H_2O$ entspricht folgende Zusammensetzung:

Ag_2O	59,17 %
P_2O_5	36,24 „
H_2O	4,59 „
	100,00 %.

Das Resultat dieser Analysen beweist, dass das Lithium und Natrium enthaltende Metaphosphat ein Salz der Di-tetranatriumhexametaphosphorsäure ist. Es ist daher jenem die Formel eines Hexametaphosphats zugeschrieben worden, da wir früher (S. 440) für das Kalium und Natrium enthaltende Metaphosphat die Formel eines Hexametaphosphats gewählt haben.

Das Verhalten des unlöslichen Lithiummetaphosphats zu den Lösungen der alkalischen Erden und der schweren Metalle.

Nach einer Woche war bei der Behandlung des Lithiumphosphats (1) und (2) mit Metalllösungen etwa 0,5 % fremden Metalls eingetreten; am Ende der zweiten Woche hatte sich der Gehalt an fremdem Metall nicht nachweisbar vermehrt; die geringen Unterschiede in dem Ergebnisse der Analysen am Ende der ersten und zweiten Woche sind bald positiv, bald negativ und sind also als unvermeidliche analytische Fehler aufzufassen. Die beiden Präparate $LiPO_3$ (1) und $LiPO_3$ (2) verhalten sich durchaus gleich.

In den Lösungen von Kupfer, Kobalt und Nickel waren nach einer Woche beträchtliche Mengen von Phosphorsäure nachzuweisen; weniger Lithiummetaphosphat hatte sich in den Lösungen von Baryum, Strontium und Calcium gelöst; in die Silber- und Bleilösungen war keine Spur von Lithiummetaphosphat in Lösung getreten. Entweder bilden sich leicht lösliche Substitutionsprodukte des unlöslichen Lithiummetaphosphats oder es bilden sich im ersten Stadium schwer lösliche Derivate des Lithiummetaphosphats, die aber unbeständig sind, zerfallen und in die Lösung gehen. Entsprechend diesen beiden Eventualitäten sind die geringen Mengen der fremden Metalle entweder als auf der Oberfläche des Lithiummetaphosphatpulvers adhärirt oder als Bestandtheile schwer löslicher, sich aber leicht zersetzender Derivate des Lithiummetaphosphats aufzufassen.

Zu jedem Versuch wurden 5 Grm. unlöslichen Lithiummetaphosphats genommen und diese mit der äquivalenten Menge der folgenden Salze, in 50 Ccm. Wasser gelöst, behandelt. Nachdem die Einwirkung eine Woche lang gedauert hatte, wurde ein Theil des festen Salzes abgehoben und ausgewaschen, bis im Filtrat weder das Metall noch das Säureradical des gelösten Salzes nachgewiesen werden konnte, und dann analysirt. Die Resultate dieser Analyse sind mit a bezeichnet. Nach einer weiteren Woche wurde zur Analyse des rückständigen Salzes geschritten: die Resultate letzterer findet man unter b. Mit dem Calcium und Baryum war ein wenig Wasser in die Substanz getreten; in allen anderen Fällen ergaben die lufttrocknen Substanzen keinen Glühverlust.

1. Mit Calciumchlorid.

a. $LiPO_3$ (1). Glühverlust von 0,4747 Grm.: 3,0 Milligrm. 0,8455 Grm. gaben 8,1 Milligrm. CaO.

b. $LiPO_3$ (1). Glühverlust von 0,1898 Grm.: 1,5 Milligrm. 0,6670 Grm. gaben 5,2 Milligrm. CaO.

a. $LiPO_3$ (2). Glühverlust von 0,3012 Grm.: 1,8 Milligrm. 0,7509 Grm. gaben 5,6 Milligrm. CaO.

b. $LiPO_3$ (2). Glühverlust von 0,2346 Grm.: 1,8 Milligrm. 0,9936 Grm. gaben 5,8 Milligrm. CaO.

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. H_2O 0,63 %, Ca 0,69 %.	a. H_2O 0,70 %, Ca 0,52 %.
b. H_2O 0,79 %, Ca 0,73 %.	b. H_2O 0,80 %, Ca 0,52 %.

2. Mit Strontiumchlorid.

a. $LiPO_3$ (1). 0,6760 Grm. gaben 6,3 Milligrm. $SrSO_4$.
b. $LiPO_3$ (1). 0,9207 Grm. gaben 9,8 Milligrm. $SrSO_4$.

a. $LiPO_3$ (2). 0,7635 Grm. gaben 7,5 Milligrm. $SrSO_4$.
b. $LiPO_3$ (2). 0,9754 Grm. gaben 10,7 Milligrm. $SrSO_4$.

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. Sr 0,44 %.	a. Sr 0,47 %.
b. Sr 0,51 %.	b. Sr 0,52 %.

3. Mit Baryumchlorid.

a. $LiPO_3$ (1). Glühverlust von 0,5446 Grm.: 0,7 Milligrm. 0,9736 Grm. gaben 8,2 Grm. $BaSO_4$.
b. $LiPO_3$ (1). Glühverlust in 0,7864 Grm.: 1,0 Milligrm. u. 5,6 Milligrm. $BaSO_4$.

a. $LiPO_3$ (2). 1,1320 Grm. gaben keinen Glühverlust u. 7,4 Milligrm. $BaSO_4$.
b. $LiPO_3$ (2). 1,0310 Grm. gaben keinen Glühverlust u. 7,4 Milligrm. $BaSO_4$.

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. H_2O 0,14 %, Ba 0,49 %.	a. Ba 0,32 %.
b. H_2O 0,14 %, Ba 0,42 %.	b. Ba 0,42 %.

4. Mit Nickelsulfat.

a. $LiPO_3$ (1). 0,9190 Grm. gaben 3,9 Milligrm. NiO
b. $LiPO_3$ (1). 0,8641 Grm. gaben 5,5 Milligrm. NiO

a. $LiPO_3$ (2). 0,6460 Grm. gaben 3,8 Milligrm. NiO
b. $LiPO_3$ (2). 0,7321 Grm. gaben 4,6 Milligrm. NiO

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. Ni 0,34 %.	a. Ni 0,46 %.
b. Ni 0,58 %.	b. Ni 0,49 %.

5. Mit Kobaltsulfat.

a. $LiPO_3$ (1). 1,1600 Grm. gaben 6,0 Milligrm. CoO.
b. $LiPO_3$ (1). 1,0204 Grm. gaben 6,7 Milligrm. CoO.

a. $LiPO_3$ (2). 0,9263 Grm. gaben 3,8 Milligrm. CoO.
b. $LiPO_3$ (2). 0,9010 Grm. gaben 3,7 Milligrm. CoO.

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. CoO 0,54 %.	a. CoO 0,42 %.
b. CoO 0,66 %.	b. CoO 0,41 %.

6. Mit Kupfersulfat.

a. $LiPO_3$ (1). 1,2312 Grm. gaben 6,4 Milligrm. CuO.
b. $LiPO_3$ (1). 0,9973 Grm. gaben 4,0 Milligrm CuO.

a. $LiPO_3$ (2). 1,0211 Grm. gaben 5,1 Milligrm. CuO.
b. $LiPO_3$ (2). 1,0674 Grm. gaben 6,1 Milligrm. CuO.

$LiPO_3$ (1)	$LiPO_3$ (2)
a. Cu 0,41 %.	a. Cu 0,44 %.
b. Cu 0,32 %.	b. Cu 0,46 %.

7. Mit Silbernitrat.

Auch nach zweiwöchentlicher Einwirkung konnte kein Silber in der Masse des Lithiummetaphosphats (1) und (2) nachgewiesen werden.

8. Mit Bleinitrat.

Blei tritt, wie Silber, nicht in das unlösliche Lithiummetaphosphat ein.

VI. Das schwer lösliche Ammoniummetaphosphat.

Erhitzt man das Ammoniumdimetaphosphat Fleitmann's[1]), so geht zwischen 200° und 250° eine molekulare Umwandlung des Salzes vor sich. Es entweicht hierbei stets ein wenig Ammoniak und die restirende, nicht mehr durchsichtige Masse reagirt stets sauer. Bei dieser Umwandlung ist darauf zu achten, dass das Ammoniumdimetaphosphat rein ist, da sonst das Salz sich beim Erhitzen in eine zähe Flüssigkeit verwandelt; dasselbe tritt ein, falls zu hoch erhitzt wurde, auch darf nicht zu lange erhitzt werden, da sonst das Salz zerfliesst. Es empfiehlt sich eine Erhitzungsdauer von 2—3 Stunden. Zu allen folgenden Versuchen wurde das sauer reagirende Erhitzungsprodukt gewaschen, bis es neutral reagirte.

[1]) Fleitmann, a. a. O. S. 252.

Das Ammoniummetaphosphat ist in Wasser bei 20° schwer löslich; 100 Grm. Wasser hatten von dem Salz in zwei Monaten einmal 1,20 Grm., das andere Mal 1,54 Grm. aufgenommen. Es ist wohl möglich, dass das Salz in Wasser viel schwerer löslich ist, dass es durch die lange Wirkung des Wassers theilweise verändert wird; daher von Wasser mehr aufgenommen wird, als der Löslichkeit des Salzes entspricht. Von heissem Wasser wird es reichlich und schnell gelöst; beim Erkalten scheidet die Lösung Nichts aus, das ursprüngliche feste Salz muss also bei seiner Auflösung eine chemische Verwandlung erlitten haben.

Die Analyse des ausgewaschenen, schwerlöslichen Ammoniummetaphosphats ergab:

1. 0,2437 Grm. lufttrockner Subst. gaben 0,5527 Grm. $(NH_4)_2PtCl_6$.
   0,2747 Grm. lufttrockner Subst. gaben 0,3139 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
2. 0,3098 Grm. bei 100° getrockneter Snbstanz gaben 0,3554 Grm. $Mg_2P_2O_7$.
   0,1893 Grm. bei 100° getrockneter Substanz gaben 0,4280 Grm. $(NH_4)_2PtCl_6$.

1. E. Schwarz:		2. Grünerwald:		3. Berechnet:	
$(NH_4)_2O$	26,63 %	$(NH_4)_2O$	26,58 %	$(NH_4)_2O$	26,81 %
P_2O_5	73,08 „	P_2O_5	73,14 „	P_2O_5	73,19 „
	99,71 %		99,72 %		100,00 %

A. Dekametaphosphate aus dem Ammoniummetaphosphat.

Beim Behandeln des in kaltem Wasser schwer löslichen Ammoniummetaphosphats mit Salzlösungen geht langsam eine Ersetzung des Ammoniums durch ein anderes Metall vor sich. Bei zweiwöchentlicher Einwirkung und wiederholter Erneuerung der Lösungen war in keinem Falle das Ammonium vollständig ersetzt worden. Doch blieben bei Behandlung mit Silber und Bleinitrat nach zwei Wochen nur geringe Mengen von noch nicht substituirtem Ammonium zurück. Die Zusammenstellung folgender von Hrn. E. Schwarz ausgeführten Analysen zeigt, dass mit der Zeit das Ammonium immer mehr durch fremde Metalle verdrängt wird. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei längerer Einwirkung schliesslich alles Ammonium substituirt werden würde.

Beim Behandeln mit:	restiren nach 1 Woche	nach 2 Wochen	nach 3 Wochen
	$(NH_4)_2O$ in Proc. der luftt. Subst.		
$SrCl_2$	3,62 %	2,44 %	—
$MnSO_4$	1,19 „	—	—
$Pb(NO_3)_2$	—	1,51 „	0,31 %
$AgNO_3$	—	0,33 „	0,21 „.

Nimmt man an, dass nach längerer Zeit alles Ammonium substituirt werden würde und betrachtet man die nach ein-, zwei- und dreiwöchentlicher Einwirkung analysirten Produkte als Gemenge von schwer löslichem Ammoniummetaphosphat und dem von Ammonium freien Substitutionsprodukt desselben, so kann man den Wassergehalt der ammoniumfreien Substitutionsprodukte berechnen. Man findet ganze Molekülzahlen für den Wassergehalt jener, wenn man ihnen die Formeln von Dekametaphosphaten ertheilt.

Die Uebereinstimmung der gefundenen und berechneten Wassergehalte bei den vier folgenden Salzen ist befriedigend. Die Wassergehalte sind aus den Analysen jener Produkte, in denen die Substitution am weitesten fortgeschritten war, abgeleitet.

	Wassergehalt nach d. Formel:		Nach der Analyse:		
$Sr_5(PO_3)_{10}$	$13H_2O$	16,01 %	16,03 %	16,13 %	16,36 %
$Mn_5(PO_3)_{10}$	$12H_2O$	16,90 „	16,29 „	16,70 „	—
$Ag_{10}(PO_3)_{10}$	$8H_2O$	7,15 „	6,98 „	7,34 „	—
$Pb_5(PO_3)_{10}$	$6H_2O$	5,59 „	5,55 „	5,42 „	—

Einwirkung von Salzlösungen auf das Ammoniummetaphosphat.

1. Eine concentrirte Chlorbaryumlösung wirkt fast gar nicht auf das schwer lösliche Ammoniummetaphosphat ein. Nach drei Wochen gab die Lösung von etwa 0,5 Grm. Substanz, mit Schwefelsäure versetzt, nur eine Trübung. Die Substanz löste sich wie das unveränderte Ammoniummetaphosphat sehr leicht in heissem Wasser.

2. Bei der Wirkung einer concentrirten Strontiumchloridlösung entsteht ein pulveriges Produkt. Analyse: die Substanz wurde mit heisser, concentrirter Schwefelsäure zersetzt, mit Wasser verdünnt, von $SrSO_4$ abfiltrirt, das Filtrat mit Natriumcarbonat im Ueberschuss versetzt, eingedampft und

geschmolzen. Das Ammoniak wurde aus einer besonderen Portion mit Natronlauge abdestillirt und in Ammoniumplatinchlorid übergeführt.

a. Nach zwei Wochen langer Einwirkung ergaben 0,4357 Grm. lufttrockner Substanz 0,2420 Grm. $SrSO_4$; 1,5320 Grm. gaben 0,2073 Grm. Pt aus $(NH_4)_2PtCl_6$ und 0,1596 Grm. verloren bei 100° 0,0195 Grm. H_2O.

b. Nach drei Wochen langer Einwirkung:

0,5862	Grm.	gaben	0,3374	Grm. $SrSO_4$	= 32,46 % SrO.
0,2676	„	„	0,2676	„ $SrSO_4$	= 32,48 „ SrO.
0,5826	„	„	0,4611	„ $Mg_2P_2O_7$	= 50,30 „ P_2O_5.
0,4646	„	„	0,3649	„ $Mg_2P_2O_7$	= 50,23 „ P_2O_5.
1,2772	„	„	bei der Ammoniakbestimmung 0,1165 Grm. Pt.		

Wasserbestimmung bei 100°:

0,1696	Grm.	gaben	0,0247	Grm.	Verlust	= 14,56 %	Wasser.
0,2516	„	„	0,0369	„	„	= 14,66 „	„
0,4646	„	„	0,0690	„	„	= 14,85 „	„

a.		b.	
SrO	31,32 %	SrO	32,47 %
$(NH_4)_2O$	3,62 „	$(NH_4)_2$	2,44 „
$(P_2O_5$	52,84 „)	P_2O_5	50,26 „
H_2O	12,22 „	H_2O	14,36 „
	100,00 %		99,53 %.

3. Mit Chlorkaliumlösung behandelt. Solange eine concentrirte Chlorkaliumlösung über dem Umsetzungsprodukt steht, bleibt dieses pulverig. Beim Auswaschen wird dasselbe zuerst flockig, ballt sich immer mehr und mehr zusammen und geht schliesslich in eine harzartige, fadenziehende Masse über.

4. In Lösungen von Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Cadmium-, Mangan-, Zink, Eisenoxydul- und Kupfersulfat quillt das Ammoniummetaphosphat bald zu einer klaren, durchsichtigen Masse von harzartiger, fadenziehender Beschaffenheit auf und löst sich in den überschüssigen Mengen der Sulfatlösungen auf. Aus diesen Lösungen, mit Ausnahme der Kupfersulfatlösung, werden durch Verdünnen flockige Niederschläge, die sich bald zu harzartigen, zähen Massen vereinigen, gefällt.

Das Produkt, welches man durch Einwirkung einer Mangansulfatlösung auf das Ammoniummetaphosphat erhält, wurde durch Kneten unter Wasser ausgewaschen und analysirt.

Die Phosphorsäure wurde mit Quecksilber und Salpetersäure abgeschieden. Von der lufttrocknen Substanz gaben 0,5335 Grm. 0,1522 Grm. Mn_3O_4, 0,2640 Grm. 0,2288 Grm. $Mg_2P_2O_7$, 1,0987 Grm. 0,0488 Grm.

Pt und 0,2761 Grm. bei 100° Verlust von 0,0430 Grm. = 15,57 % Wasser und 0,1764 Grm. 0,0282 Grm. Verlust = 15,98 % Wasser.

MnO	26,53 %
$(NH_4)_2O$	1,19 „
P_2O_5	55,43 „
H_2O	15,77 „
	98,62 %.

5. Die Umsetzung mit Quecksilberchloridlösung geht sehr langsam vor sich; nach drei Wochen waren im Ammoniummetaphosphat nur Spuren von Quecksilber eingetreten.

6. Bei der Einwirkung von Bleinitratlösungen bildet sich theils ein pulveriges, theils ein zähflüssiges Umsatzprodukt, welches mit der Zeit erhärtet und in ein Pulver zerfällt. Die Analyse wurde wie beim Strontiumsalz ausgeführt.

a. Nach zwei Wochen gaben 0,5491 Grm. lufttrockner Substanz 0,4139 Grm. $PbSO_4$ und 0,5491 Grm. 0,0309 Grm. Pt, und 0,5988 Grm. erlitten bei 100° 0,0168 Grm. Verlust.

b. Nach drei Wochen gaben 0,5879 Grm. lufttrockner Substanz 0,4553 Grm. $PbSO_4$; 0,5879 Grm. 0,3417 Grm. $Mg_2P_2O_7$; 0,6172 Grm. 0,072 Grm. Pt und 0,4328 Grm. verloren bei 100° 0,0238 Grm. = 5,50 % Wasser, während 0,3575 Grm. einen Verlust von 0,0192 Grm. = 5,37 % Wasser erlitten.

a.		b.	
PbO	55,45 %	PbO	56,98 %
$(NH_4)_2O$	1,51 „	$(NH_4)_2O$	0,31 „
$(P_2O_5$	40,23 „)	P_2O_5	37,17 „
H_2O	2,81 „	H_2O	5,43 „
	100,00 %		99,89 %.

7. Bei der Einwirkung einer Lösung von Silbernitrat backt das Ammoniummetaphosphat zuerst ein wenig zusammen, worauf die Masse zu einem Pulver zerfällt. Beim Erwärmen des Silbermetaphosphats unter Wasser wird dieses zuerst weich und verwandelt sich dann in eine steinharte Masse.

Nach drei Wochen langer Einwirkung gaben 0,2834 Grm. lufttrockner Substanz 0,2001 Grm. AgCl = 57,08 % Ag_2O und 0,6313 Grm. 0,4502 Grm. AgCl = 57,66 % Ag_2O; 0,2832 Grm. 0,0022 Grm. Pt = 0,21 % $(NH_4)_2O$ und 0,6313 Grm. 0,0051 Grm. Pt = 0,22 % $(NH_4)_2O$; 0,3497 Grm. gaben 0,1914 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 35,00 % P_2O_5; bei 100° gaben 0,3497 Grm. 0,0255 Grm. Verlust = 7,29 % Wasser und 0,5025 Grm. 0,0353 Grm. = 6,93 % Wasser.

Ag_2O	57,37 %
$(NH_4)_2$	0,22 „
P_2O_5	35,00 „
H_2O	7,11 „
	99,70 %.

Die Wirkung von Alkalien und Alkalisalzen auf das Ammoniumdekametaphosphat.

Dem Ammoniummetaphosphat, erhalten durch Erhitzen des Ammoniumdimetaphosphats, wurde die Formel eines Dekametaphosphats zugeschrieben, weil der Wassergehalt der Strontium-, Silber- und Bleisalze für diese die Formel von Dekametaphosphaten fordert. Eine wesentliche Stütze findet diese Anschauung in dem Verhalten des Ammoniumdekametaphosphats zu Kalilauge und Chlorkaliumlösung. Bei der Einwirkung von Kalilauge erhält man ein Salz der Formel $K_9NH_4(PO_3)_{10}10H_2O$. Nach der weitgehenden Analogie, welche die Alkalien in allen ihren Reactionen zeigen, war zu erwarten, dass Natriumchlorid, Lithiumchlorid, Natron- und Lithionlauge dem $K_9NH_4(PO_3)_{10}$ analoge Substitutionsprodukte liefern würden, es zeigte sich aber, dass jene Substitutionsprodukte einem anderen Typus angehören.

Die Natrium und Lithium enthaltenden Substitutionsprodukte des Ammoniumdekametaphosphats sind kautschuckähnliche, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Massen, die in ihrem Verhalten zu Salzlösungen vollkommen mit den entsprechenden Pentametaphosphaten übereinstimmen.

Durch Kalisalze können also von 10 Ammoniumatomen im Ammoniumdekametaphosphat 9 Atome durch Kaliumatome ersetzt werden, während durch Natrium- und Lithiumatome die Substitution unter Zerfall eines Moleküles Ammoniumdekametaphosphat in zwei Moleküle Pentametaphosphat vor sich geht. Von 10 Atomen Ammonium wurden 8 Atome substituirt.

Herr Grünerwald behandelte das Ammoniumdekametaphosphat mit Kalilauge und erhielt ein krystallinisches, sehr schwer lösliches Kaliumammoniummetaphosphat. Nach einer Woche bestand das unlösliche Pulver aus auch bei starker Vergrösserung sehr klein erscheinenden, schlecht ausgebildeten, säulenförmigen Krystallen. Bei längerer Einwirkung verändert

sich das Aussehen des Salzes unter dem Mikroskop nicht und nach einer weiteren Woche ergab die Analyse einen Ammoniakgehalt, der von dem nach einer Woche gefundenen unwesentlich abwich.

Die Analyse ergab: 0,3319 Grm. lufttrockner Substanz gaben, mit Natriumcarbonat geschmolzen, 0,5407 Grm. K_2PtCl_6; 0,3319 Grm. lufttrockner Substanz gaben 0,5808 Grm. $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2PtCl_6$; 0,3513 Grm. derselben Substanz gaben 0,2903 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und 0,1872 Grm. erlitten, bei 100° getrocknet, 0,0245 Grm. Verlust.

Der Formel $K_9NH_4(PO_3)_{10}\,10H_2O$

	entsprechen:		Gefunden:
K_2O	31,65 %	K_2O	31,46 %
$(NH_4)_2O$	1,95 „	$(NH_4)_2O$	1,80 „
P_2O_5	52,96 „	P_2O_5	52,67 „
H_2O	13,44 „	H_2O	13,11 „
	100,00 %		99,04 %.

Nach zwei- und dreiwöchentlicher Behandlung des schwer löslichen Ammoniummetaphosphats mit Chlorkaliumlösung und mehrfacher Erneuerung derselben erhielt Hr. Schwarz folgende Zusammensetzung des sich noch in Umwandlung befindenden Salzes. Berechnet man aus seinen Analysen unter Annahme, dass die von ihm analysirte Masse ein Gemenge von $K_9NH_4(PO_3)_{10}$ 10 aq. und NH_4PO_3 darstellt, den Wassergehalt des Kaliumammoniummetaphosphats, so erhält man nur 10,11 % und 10,9 % Wasser, während die Formel 13,11 % H_2O verlangt.

Nach zwei Wochen:			Nach drei Wochen:		
K_2O	27,44 %		K_2O	30,74 %	
$(NH_4)O$	7,04 „		$(NH_4)_2O$	5,28 „	
P_2O_5	54,88 „	(Differenz)	P_2O_5	53,79 „	(Differenz)
H_2O	10,64 „		H_2O	9,57 „	

Mit Natronhydrat oder Chlornatriumlösung behandelt, schwillt das Ammoniumdekametaphosphat rasch auf. Das Produkt enthält noch Ammonium und ist eine zähe, frischem Fichtenharz ähnliche Masse, löslich in Wasser, schwer löslich in Natronlauge, Kochsalzlösung und Alkohol. Ganz ähnlich wirkt Lithiumchlorid auf das Ammoniumdekametaphosphat und liefert eine sich dem Aussehen nach vom Natriumsalz nicht unterscheidende Masse.

Ganz anders verläuft die Reaction von Kali- und Natronhydrat auf das schwer lösliche Ammoniummetaphosphat, wenn jene bei 90°—100° einwirken. Es entweicht dann alles Ammoniak, und es resultirt ein Gemenge von Pyro- und Orthophosphat. Eine Portion des schwer löslichen Ammoniummetaphosphat wurde mit Natronlauge bei 100° zersetzt und die Lösung fractionirt mit Alkohol gefällt. Die Fällung gab mit Silbernitrat einen rein weissen, die restirende Lösung einen gelben Niederschlag. Die Analyse Herrn Grünerwald's bewies, dass das mit Alkohol gefällte Natronsalz Natriumpyrophosphat ist.

Nach der Formel $Na_4P_2O_7$ 10 aq.

	Gefunden:		Berechnet:
Na_2O	25,96 %	Na_2O	28,01 %
P_2O_5	31,29 „	P_2O_5	31,05 „
H_2O	40,79 „	H_2O	40,34 „
	98,04 %		100,00 %.

B. Ammoniumpentametaphosphate.

Das aus dem Ammoniumdimetaphosphat durch Erhitzen erhaltene Ammoniummetaphosphat, welchem, wie wir eben gesehen haben, wahrscheinlich die Formel eines Dekametaphosphats, wenn nicht ein höheres Multiplum dieser zukommt, löst sich in heissem Wasser leicht auf; aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten derselben nicht wieder das in kaltem Wasser so schwer lösliche Dekaammoniummetaphosphat aus. Das Dekametaphosphat muss sich also beim Behandeln mit heissem Wasser verändert haben. Falls die Lösung des Dekaammoniummetaphosphats bald nach der Darstellung des Salzes aus dem Diammoniummetaphosphat vorgenommen wird, so erhält man mit überschüssigem Silbernitrat einen pulverigen Niederschlag eines Silbersalzes der Formel $2AgPO_3$, H_2O. Nichts lässt vermuthen, dass dieser Niederschlag nicht homogen ist. In der Lösung bleibt keine Metaphosphorsäure zurück, so dass wir berechtigt sind, die Umwandlung des Dekametaphosphats in nur ein einziges Umwandlungsprodukt anzunehmen. Es wird weiterhin gezeigt werden, dass dem gelösten Ammoniummetaphosphat die Formel eines Pentametaphosphats zukommt. Mit heissem Wasser behandelt, zerfällt also das Ammoniumdekametaphosphat in 2 Mol. Pentametaphosphat.

Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat.

Aus der Lösung des Ammoniumpentaphosphats erhielt Herr Grünerwald nach Zusatz von überschüssigem Bromkalium durch Fällung mit Alkohol mikroskopische hexogonale Tafeln. Beim Glühen schmilzt das Salz unter Entweichen von Ammoniak.

Analyse des lufttrocknen, bromfreien Salzes:

Bei 100° verloren 0,1629 Grm. 0,0258 Grm. = 15,84 % H_2O u. 0,2528 Grm. 0,0400 Grm. = 15,82 % H_2O. 0,2182 Grm., mit Aetznatron geglüht, gaben 0,3054 Grm. K_2PtCl_6 = 27,03 % K_2O. 0,2598 Grm. gaben 0,4494 Grm. $K_2PtCl_6 + (NH_4)_2PtCl_6$. Aus diesen wurde nach Zerstörung mit Oxalsäure 0,3579 Grm. K_2PtCl_6 gewonnen, entsprechend 4,20 % $(NH_4)_2O$. 0,1371 Grm. wasserfreien Salzes, mit Natriumpyrophosphat geglüht, gaben 0,0055 Grm. Verlust = 4,01 % $(NH_4)_2O$. 0,2528 Grm. gaben, nach Schmelzen des Salzes mit Natriumcarbonat, 0,2080 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

	Berechnet für $NH_4K_4(PO_3)_5\,6\,H_2O$:	Gefunden:
K_2O	27,77	27,03 %
$(NH_4)_2O$	3,85	4,10 „
P_2O_5	52,39	52,46 „
H_2O	15,99	15,83 „
	100,00	99,42 %.

In ganz analoger Weise wurden aus den Lösungen des Ammoniumpentametaphosphats durch Zusatz von Natriumbromid und Lithiumchlorid Natriumammonium- und Lithiumammoniummetaphosphat erhalten, die analog dem Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat zusammengesetzt sind. Im Ammoniumnatriummetaphosphat fand Herr Grünerwald das Verhältniss von Ammonium zu Natrium wie 1 : 3,8.

Giesst man zu einer concentrirten Lösung des Ammoniumpentametaphosphats eine concentrirte Bromnatrium- oder Bromlithiumlösung, so erhält man sofort eine Emulsion der tropfenförmig sich ausscheidenden Salze; bald sammeln sich die Tropfen zu einer weichen, halbflüssigen Masse, in der keine Spur von Krystallisation bemerkt wird. Es gelingt leicht, diese halbflüssige Masse durch wiederholtes Auflösen und Fällen mit Alkohol von den beigemengten Bromiden zu befreien. In Wasser sind beide Salze leicht löslich und geben ausserordentlich zähe Lösungen.

Dieselben Eigenschaften besitzen die Lösungen des Ammoniumpentametaphosphats; Alkohol fällt auch das Ammoniumpentametaphosphat in ähnlichen weichen Massen, wie die Lithium- und Natriumsalze. Auch das Ammoniumpentametaphosphat krystallisirt nie, sondern bleibt beim Abdampfen seiner Lösungen als strahlenförmig zerrissene Haut auf dem Uhrglase zurück.

Die drei Salze: das Ammoniumpentametaphosphat, das Ammoniumtetranatriumpentametaphosphat und das Ammoniumtetralithiumpentametaphosphat verhalten sich auch sonst einander sehr ähnlich; von ihnen weicht in seinem chemischen Verhalten und seiner elektrischen Leitfähigkeit das Ammoniumtetrakaliumpentaphosphat auffallend ab. Im Folgenden sind die Fällungen, die die Lösungen jener vier Salze mit den Lösungen von Metallsalzen geben, beschrieben.

Das $NH_4Na_4(PO_3)_5$ und das $NH_4Li_4(PO_3)_5$ geben genau dieselben Fällungen:

1. Keine Fällungen mit Quecksilberchlorid, Kupfersulfat und Cadmiumchlorid.

2. Fällungen, unlöslich oder wenig löslich im Ueberschuss der Metaphosphate und der Metallsalze, mit Baryumchlorid, Eisenchlorid und Bleinitrat.

3. Fällungen, löslich im Ueberschuss des Metaphosphats, unlöslich im Ueberschuss der Metallsalze: a) Flockige Niederschläge mit Strontiumchlorid, Wismuth- und Silbernitrat. b) Flüssigkeitstropfen oder weiche flockige Massen, die später zu harzartigen Massen zusammenfliessen, mit Calciumchlorid, Magnesiumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltnitrat und Mangansulfat.

4. Fällungen, löslich im Ueberschuss der Metaphosphate und der Salzlösungen, mit Zinksulfat, Ferrosulfat und Alaun.

Von jenen beiden Salzen unterscheidet sich das Ammoniumpentametaphosphat nur in seinem Verhalten zu Kupfersulfatlösungen. Jene Salze gaben, mit Kupfersulfatlösungen keine Fällungen, während das Ammoniumpentametaphosphat mit Kupfersulfatlösung eine Fällung von kleinen Tropfen giebt, die bald zu einer blauen, zähen Masse sich sammeln.

Das Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat giebt ausser mit den unter 1 angeführten Salzen auch mit Zink-, Kupfer-, Nickelsulfat und Kobaltnitrat keine Fällungen; harzartige

Flüssigkeiten, wie unter 3 b beschrieben, erhält man nur mit Calciumchlorid und Ferrosulfat.

Die unter 4 angeführten Fällungen geben Zinksulfat, Alaun und Magnesiumsulfat. Im Punkte 2 und 3 a stimmt das Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat mit den anderen Pentaphosphaten überein.

Molekulares Leitvermögen bei 16°.

Unter v ist das Volumen in Litern, welches ein Gramm-Molekül des Salzes enthielt, verzeichnet, unter $\lambda 10^7$ die molekularen Leitvermögen:

	$NH_4K_4(PO_3)_5$	$NH_4(NH_4)_4(PO_3)_5$ [1])	$NH_4Na_4(PO_3)_5$	$NH_4Li_4(PO_3)_5$
v	$\lambda 10^7$	$\lambda 10^7$	$\lambda 10^7$	$\lambda 10^7$
10	142	105	69	—
20	150	105	73	65
40	153	106	77	68
80	157	108	81	72
160	164	110	84	75
320	172	113	87	78
640	183	117	91	81
1280	187	118	93	83
2560	214	122	97	86
5120	232	126	96	89
10240	255	125	—	—

Wie betreffs seiner Reactionen das Ammoniumtetrakaliumpentaphosphat sich ganz anders verhält, als die drei anderen, ihm in der Zusammensetzung sonst analogen Salze, so weicht auch das molekulare Leitvermögen des Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphats wesentlich von denen der anderen Salze ab. Während bei grosser Verdünnung die molekularen Leitfähigkeiten für $NH_4K_4(PO_3)_5$ auf 255 anwachsen und innerhalb der untersuchten Concentrationsgrenzen das bei etwa 320 liegende Maximum nicht ganz erreichen, nehmen die molekularen Leitvermögen der anderen Salze schon innerhalb der untersuchten Verdünnungen Maximalwerthe an, die weit entfernt von denjenigen Maximalwerthen liegen, welche sich ergeben

[1]) Zur Darstellung dieser Lösungen wurde das Ammoniumdekametaphosphat abgewogen und in heissem Wasser gelöst. Die Leitfähigkeiten dieser Lösungen ändern sich im Laufe eines Tages nicht, auch verändern sie sich durch Aufkochen der Lösungen nicht. Ist also das Ammoniumdekametaphosphat unter Zerfall seines Moleküls in Lösung gegangen, so treten in der Lösung keine weiteren Spaltungen ein.

würden, falls alle Metallatome in diesen Salzen die Eigenschaft hätten, bei hohen Verdünnungen freie Ionen werden zu können.

Bildet man aus den von Kohlrausch angegebenen absoluten Geschwindigkeiten der Ionen durch Addition dieser die Maximalwerthe des Leitvermögens, so ergiebt sich als untere Grenze der Maximalwerthe . . . 300 230 210

gefunden wurden die Maximalwerthe . . . . . 125 96 90.

Wir dürfen hieraus schliessen, dass nicht alle Metallatome oder Metalle vertretende Radicale in jenen drei Salzen an dem Transport der Electricität als freie Ionen theilnehmen, dass ein Theil der Metallatome mit dem Rest $(PO_3)_5$ fest verbunden ist. Entsprechend der Entstehungsweise dieser Salze, drängt sich die Vermuthung auf, dass in dem Ammoniumpentametaphosphat ein Atom Ammonium fest mit dem $(PO_3)_5$-Rest verbunden ist. Dieses kann jedoch nicht der Fall sein, denn wenn im Molekül dieser Salze 5 Ionen vorhanden wären, so müssten die Maximalwerthe des molekularen Leitvermögens bedeutend grösser sein, als sie in Wirklichkeit gefunden sind. Ferner müssten die vier Salze in ihrem chemischen Verhalten einander vollkommen ähnlich sein. Wir haben aber gesehen, dass sich das Ammoniumpentametaphosphat von den andern beiden Salzen unterscheidet und wenn es auch nicht gelang, Unterschiede im chemischen Verhalten für das Ammoniummetaphosphat und Lithiumnatriummetaphosphat zu finden, so mag doch immerhin ein solcher existiren. Also sind die vier Salze nicht als Salze einer und derselben Säure $4H,(NH_4)(PO_3)_5$ aufzufassen, sondern sie sind Salze von vier verschiedenen Metaphosphorsäuren, in denen ein Ammonium die Rolle eines Ions spielt, in denen die vier anderen Atome aber in fester Verbindung mit dem Pentametaphosphorsäurerest sich befinden. Unter dieser Annahme werden die anormal kleinen Maximalwerthe jener Salze und ihr verschiedenartiges chemisches Verhalten verständlich. Die Formeln der Salze wären also:

$NH_4, K_4, (PO_3)_5$; $NH_4((NH_4)_4(PO_3)_5)$; $NH_4(Na_4(PO_3)_5)$; $NH_4(Li_4(PO_3)_5)$.

Die erste Formel sagt uns, dass im Ammoniumtetrakaliumpentametaphosphat alle Metallatome zu Ionen werden können, das Salz also in sechs Ionen zerfallen kann. Die anderen Formeln deuten an, dass die übrigen drei Salze nur in je zwei Ionen zerfallen können.

Diese drei Salze sind also die Salze einer einbasischen Säure. Aus Kohlrausch's[1]) Bestimmungen der molekularen Leitfähigkeiten von Chlorammonium ergiebt sich der Unterschied der Leitfähigkeiten bei verschiedenen Verdünnungen $v = 10$ bis $v = 1000$ zu 18 Einheiten. Für die Salze

$$NH_4((NH_4)_4(PO_3)_5),\ NH_4(Na_4(PO_3)_5)$$

und $NH_4(Li_4(PO_3)_5)$ findet man jene Unterschiede zu 20, 27 und 24, Werthe, die wohl nur mit dem einbasischen Charakter der jenen Salzen entsprechenden Säuren in Uebereinstimmung zu bringen sind.

Das Silbermetaphosphat $2AgPO_3H_2O$.

1. Wird bald nach der Darstellung des Dekaammoniummetaphosphats eine Lösung des Salzes in heissem Wasser bereitet und diese in eine überschüssige Silbernitratlösung gegossen, so fällt das Silbermetaphosphat I. $2AgPO_3H_2O$, ein weisser, pulveriger, sich sehr gut absetzender Niederschlag, der mit Wasser ausgewaschen noch 0,15 % NH_4O zurückhält. Die Analyse Herrn Grünerwald's ergab in der lufttrockenen Substanz:

Aus 0,9352 Grm. 0,6937 Grm. AgCl = 59,56 % Ag_2O; aus 0,4395 Grm. 0,3286 Grm. AgCl = 60,03 % Ag_2O; in 0,3322 Grm. 0,2408 Grm. AgCl = 58,20 % Ag_2O. Ferner aus 0,1632 Grm. 0,0911 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 35,55 % P_2O_5 und aus 0,3465 Grm. 0,1917 Grm. $Mg_2P_2O_7$ = 35,27 % P_2O_5. 0,9352 Grm. verloren bei 100° 0,0431 Grm. = 4,61 % Wasser.

	Berechnet:		Gefunden:
Ag_2O	59,06 %	Ag_2O	59,26 %
P_2O_5	36,32 „	P_2O_5	35,41 „
H_2O	4,62 „	H_2O	4,61 „
	100,00 %		99,28 %.

2. Behandelt man das Silbermetaphosphat I mit einem Ueberschuss der Lösung des Ammoniumtetraammoniumpentaphosphats, so bildet sich zuerst eine zähe, weiche Masse, welche sich darauf im Ueberschuss der Ammoniummetaphos-

[1]) Kohlrausch, Ann. Phys. 26, 160. (1885.)

phatlösung vollständig auflöst. Aus dieser Lösung scheidet sich im Laufe einer Woche ein schwer lösliches Ammoniumsilbertetrapentametaphosphat ab. Die Analyse Herrn Grünerwald's ergab die Formel $Ag_4NH_4(PO_3)_5\,2H_2O$.

Aus der lufttrockenen Substanz wurden erhalten:

Aus 0,7694 Grm. 0,5020 Grm. AgCl; aus 0,1139 Grm. 0,0725 Grm. $Mg_2P_2O_7$; aus 0,7694 Grm. bei 100° 0,0309 Grm. Verlust und beim Glühen des getrockneten Salzes mit Natriumpyrophosphat 0,0081 Grm. Verlust.

Nach der Formel $Ag_4NH_4(PO_3)_5\,2H_2O$:

	Berechnet:		Gefunden:
Ag_2O	52,56 %	Ag_2O	52,39 %
$(NH_4)_2O$	2,95 „	$(NH_4)_2O$	3,02 „
P_2O_5	40,39 „	P_2O_5	40,58 „
H_2O	4,10 „	H_2O	4,02 „
	100,00 %		100,01 %.

3. Wird das Silbermetaphosphat $2AgPO_3H_2O$ mit überschüssigem Bromkalium zersetzt und das Filtrat mit Alkohol gefällt, so erhält man ein krystallisirendes Kaliummetaphosphat, dessen undeutlich ausgebildete Krystalle, mikroskopisch, zu kleinen Kreuzen angeordnet sind. Dies Kaliummetaphosphat stimmt weder in seinen Reactionen, noch in seinem Wassergehalt mit einem der bekannten Kaliummetaphosphate überein. Beachtenswerth ist, dass das Salz mit Silbernitrat keinen Niederschlag giebt. Bei der Bildung des Salzes muss also eine Umwandlung im negativen Complex vor sich gegangen sein.

Die Analyse des Hrn. Grünerwald gab in dem lufttrocknen Salz aus 0,0876 Grm. 0,1358 Grm. K_2PtCl_6; aus 0,2014 Grm. 0,1654 Grm. $Mg_2P_2O_7$ und beim Glühen von 0,2537 Grm. 0,0462 Grm. Verlust.

Nach der Formel $KPO_3\,3H_2O$:

	Berechnet:		Gefunden:
K_2O	27,33 %	K_2O	29,94 %
P_2O_5	54,07 „	P_2O_5	52,36 „
H_2O	18,60 „	H_2O	18,21 „
	100,00 %		100,51 %.

Bei der ganz analog geleiteten Darstellung des Natriumsalzes wurden keine Krystalle, sondern nur eine zähe Flüssigkeit, die nicht krystallisirte, erhalten. Die Lösungen des Kaliummetaphosphats $KPO_3\,3H_2O$ verhielten sich gegen die Lösungen anderer Metalle in folgender Weise:

1. Keine Fällungen bewirkten Quecksilberchlorid und Silbernitrat.

2. Fällungen, unlöslich im Ueberschuss des Metaphosphats und der Metallsalze: a) Pulverförmige, nicht zusammenhaltende, mit Lösungen von Baryum- und Strontiumchlorid, Bleiacetat, Wismuthnitrat, Eisenchlorid. b) Zähe Masse mit Calciumchlorid.

3. Fällungen, löslich im Ueberschuss des Metaphosphats und unlöslich im Ueberschuss des Metallsalzes: a) Pulverförmig mit Ferrosulfat, Urannitrat. b) Klebrige Masse mit Cadmiumchlorid.

4. Fällungen, löslich im Ueberschuss des Metaphosphats und des Metallsalzes, gaben Kobaltnitrat, Nickel-, Zink-, Magnesium-, Kupfer- und Ammoniumsulfat. Die Constitution der aus dem Silbermetaphosphat $2AgPO_3H_2O$ darstellbaren Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Lithiumsalze bleibt vor der Hand unaufgeklärt.

Silbermetaphosphat $AgPO_3$.

Löst man das Dekaammoniummetaphosphat bald nach seiner Bildung aus dem Diammoniummetaphosphat in heissem Wasser auf und giesst die Lösung in überschüssige Silbernitratlösung, so erhält man im Filtrat vom Niederschlage des Silbermetaphosphats $2AgPO_3, H_2O$ durch Zusatz von Alkohol nur wenig eines weissen, flockigen Silbermetaphosphats. Bewahrt man aber das Dekametaphosphat einen Monat lang auf, so scheidet sich beim Erwärmen aus dem Filtrat, reichlicher beim Zufügen von Alkohol zum Filtrat ein pulverförmiger Niederschlag eines wasserfreien Salzes aus. Die Ausbeute an diesem Silbermetaphosphat ist immer eine sehr geringe, sie beträgt nur wenige Procent des Silberphosphats $2AgPO_3, H_2O$. Offenbar geht nach der Bildung des Dekaammoniummetaphosphats in demselben langsam die Bildung eines neuen Metaphosphats vor sich.

Die Analyse der folgenden, von Hrn. Grünerwald dargestellten Salze gab beim Glühen des lufttrocknen Salzes keinen Verlust. 0,4162 Grm. gaben 0,3195 Grm. AgCl und 0,2184 Grm. 0,1298 Grm. $Mg_2P_2O_7$.

Nach der Formel $AgPO_3$:

	Berechnet:		Gefunden:
Ag_2O	62,01 %	Ag_2O	61,50 %
P_2O_5	37,99 „	P_2O_5	37,90 „
	100,00 %		99,40 %.

1. Durch Zersetzung des Silbermetaphosphats mit Bromnatrium und Fällen des Filtrats mit Alkohol erhält man ein in Säulen krystallisirendes wasserhaltiges Natronsalz.

Die Analyse gab in der lufttrocknen Substanz aus 0,1345 Grm 0,0949 Grm. $NaNO_3$; aus 0,1593 Grm. 0,1484 Grm. $Mg_2P_2O_7$; aus 0,1345 Grm. beim Glühen 0,0192 Grm. Verlust und aus 0,1593 Grm. 0,0231 Grm. Verlust.

Nach der Formel $NaPO_3H_2O$:

	Berechnet:		Gefunden:
Na_2O	25,83 %	NaO	25,75 %
P_2O_5	59,17 „	P_2O_5	59,40 „
H_2O	15,00 „	H_2O	14,50 „
	100,00 %		99,65 %.

2. In dem analog dem Natriummetaphosphat $NaPO_3H_2O$ erhaltenen Kaliummetaphosphat, das in plattenförmigen Krystallen sich ausscheidet, ergab die Analyse 9,72 % und 9,86 % Wasser. Der Formel $3(KPO_3)2H_2O$ entsprechen 9,23 % Wasser.

Charakteristisch ist das Verhalten dieser Kalium- und Natriummetaphosphate zu verschiedenen Salzlösungen. Nur die Blei- und Wismuthsalze der neuen Metaphosphorsäure sind im Wasser schwer löslich. Das Bleisalz ist im Ueberschuss der Lösungen jener Metaphosphate löslich. Alle anderen Metallsalze geben keine Fällungen, auch mit Silbernitrat bildet sich nicht das ursprüngliche, so sehr schwer lösliche Silbermetaphosphat zurück.

VII. Zwei unlösliche Natriummetaphosphate.

1. Das Natriummetaphosphat Maddrell's.

Bei der Darstellung des Natriumtrimetaphosphats bildet sich in wechselnden Mengen ein zuerst von Maddrell dargestelltes unlösliches Natriummetaphosphat. Die Bedingungen, die für die Bildung des letzteren günstig sind, konnten nicht ermittelt werden. Unter so viel als möglich gleich gehaltenen Bedingungen bildete sich einmal fast gar nichts, das andere Mal eine reichliche Menge von unlöslichem Metaphosphat. Das Natriummetaphosphat Maddrell's besteht aus kleinen Partikeln regelloser Form.

Behandelt man das unlösliche Natriummetaphosphat bei Zimmertemperatur mit überschüssigen Mengen von Kalium-,

Ammonium-, Baryum-, Magnesium-, Kupfer-, Mangan-, Nickel- und Kobaltchlorid unter wiederholtem Erneuern der Lösungen drei bis sechs Wochen lang, so findet man, dass all diese Metalle bis auf Baryum in das Metaphosphat eingetreten sind. In der Kupferchloridlösung löst sich das Metaphosphat langsam, aber vollständig auf. In allen anderen Lösungen war ein wenig Natrium und Metaphosphorsäure nachzuweisen und in das Metaphosphat waren die genannten Metalle eingetreten. Die Substitution des Natriums im Metaphosphat geht offenbar nicht glatt von Statten, sondern es spaltet sich ein wenn auch geringer Theil des Metaphosphats bei der Substitution ab. Die Substitutionsproducte sind meisten so schwer in Wasser und der betreffenden Salzlösung löslich, dass die in den Lösungen gefundenen Mengen von Phosphorsäure nicht durch einfache Auflösung der Substitutionsproducte in die Lösung gelangt sein können.

Die Behandlung des Natriummetaphosphats Maddrell's wurde mit concentrirten Lösungen unter mehrmaliger Erneuerung derselben ausgeführt. Nach drei- und sechswöchentlicher Behandlung wurden die Producte von Hrn. C. Klemm und nach zwölfwöchentlicher Einwirkung von Hrn. A. Hollander analysirt, nachdem sie durch Waschen vollständig von den Chloriden befreit waren. Der Natriumgehalt wurde immer aus der Differenz bestimmt. Die Analysen nach drei- und sechswöchentlicher Einwirkung wurden nach einer nicht ganz fehlerfreien Methode ausgeführt. Die Producte wurden mit Natriumcarbonat geschmolzen und das hierbei gebildete Carbonat des eingetretenen Metalls von der Natriumorthophosphat enthaltenden Lösung filtrirt. Diese Trennung empfiehlt sich nicht, weil die Carbonate theilweise in Orthophosphate übergehen, man daher zu wenig Phosphorsäure und zu viel Metall finden muss. Da die Producte, um die es sich hier handelt, in Säuren leicht löslich sind, so wurden zu den Analysen nach zwölfwöchentlicher Einwirkung andere genauere Methoden, die Trennung mit Quecksilber und Salpetersäure und die mit Eisenchlorid benutzt.

1. Natriummetaphosphat Maddrell's mit Chlorkaliumlösung behandelt:

	Nach 2 Wochen:	Nach 6 Wochen:	Nach 12 Wochen:
K_2O	8,64 %	9,35 %	30,70 %
Na_2O	25,07 „	23,73 „	1,17 „
P_2O_5	63,40 „	63,98 „	49,64 „
H_2O	2,89 „	2,94 „	18,49 „

Vermuthlich bildet sich schliesslich ein natronfreies Kaliummetaphosphat der Formel $2KPO_3+3aq.$, dem 22,88 % Wasser entsprechen würden. Das Endproduct besteht aus unregelmässig geformten Partikeln.

2. Natriummetaphosphat Maddrell's, mit Chlorammoniumlösung behandelt:

	Nach 3 Wochen:	Nach 6 Wochen:	Nach 12 Wochen:
$(NH_4)_2O$	3,50 %	3,53 %	21,74 %
Na_2O	26,04 „	—	Spur
P_2O_5	67,85 „	67,99 „	60,75 „
H_2O	2,61 „	—	17,48 „
			99,97 %.

Das Natriummetaphosphat geht in ein Ammoniummetaphosphat der Formel $10(NH_4PO_3)+12H_2O$ über, dem ein Wassergehalt von 18,21 % entsprechen würde. Das Endproduct besteht aus unregelmässig geformten Partikeln.

3. Natriummetaphosphat, mit Magnesiumchloridlösung behandelt:

	Nach 12 Wochen:	
MgO	6,92 %	Der gefundenen Zusammensetzung entspricht die Formel $MgNa_3(PO_3)_5+5H_2O$, doch ist das Produkt gewiss nicht homogen.
Na_2O	16,11 „	
P_2O_5	61,42 „	
H_2O	15,55 „	

4. Natriummetaphosphat, mit Manganchloridlösung behandelt:

	Nach 3 Wochen:	Nach 6 Wochen:	Nach 12 Wochen:
MnO	4,30 %	6,31 %	18,35 %
Na_2O	24,90 „	26,45 „	8,47 „
P_2O_5	67,61 „	63,99 „	57,11 „
H_2O	3,19 „	3,25 „	16,07 „

Der Zusammensetzung des Substitutionsproductes nach zwölf Wochen entspricht die Formel $MnNa(PO_3)_3+3H_2O$. Doch stellt das Produkt wahrscheinlich ein Gemenge von

einem manganreicheren Metaphosphat und Natriummetaphosphat dar, welches bei längerer Behandlung mit Manganlösung noch Natrium gegen Mangan austauschen würde.

5. Natriummetaphosphat Maddrell's, mit Kobaltchloridlösung behandelt:

	Nach 6 Wochen:	Nach 12 Wochen:
CoO	5,15 %	15,98 %
Na_2O	24,45 „	9,77 „
P_2O_5	66,80 „	50,93 „
H_2O	3,60 „	23,32 „

6. Natriummetaphosphat Maddrell's, mit Nickelchloridlösung behandelt:

	Nach 6 Wochen:	Nach 12 Wochen:
NiO	5,14 %	11,08 %
Na_2O	25,54 „	10,22 „
P_2O_5	66,23 „	53,57 „
H_2O	3,09 „	25,13 „

Auch bei der Behandlung mit Kobalt- und Nickelchloridlösungen hat man nach zwölf Wochen kein homogenes Endprodukt, sondern ein sich noch umsetzendes Gemenge erhalten. Nach sechs Wochen verwandelten sich die zuerst pulverigen Produkte in harzartige Massen, die unter Alkohol allmählich zu steinharten Klumpen erstarrten.

7. Früher einmal hatte der Verfasser[1]) das Natriummetaphosphat Madrell's drei Monate lang mit Silbernitratlösung behandelt; es ergab sich im lufttrockenen Produkt ein Wassergehalt von 1,04 % und im wasserfreien 8,47 % Silber. Diesem Silbergehalte würde die Formel $AgPO_3(NaPO_3)_{11}$ entsprechen. Bei weiterer dreimonatlicher Behandlung mit Silbernitratlösung wird aber noch Silber aufgenommen. Die Analyse ergab im lufttrockenen Produkt 0,78 % Wasser und 11,61 % Silber. Die früher aufgestellte Formel wird also hinfällig.

Im Natriummetaphosphat Maddrell's kann also alles Natrium durch Kalium und Ammonium ersetzt werden. Diese Metalle ersetzen das Natrium viel schneller, als die 2werthigen Metalle, durch die mit Geschwindigkeiten folgender Reihenfolge sich die Substitution vollzieht: Mangan, Kobalt, Nickel, Magne-

[1]) Tammann, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, 140. (1890.)

sium, Baryum. Letzteres Metall tritt im Verlaufe von sechs Wochen nicht in nachweisbarer Menge ein.

Diese Versuche führen leider nicht zu einer Formel des Maddrell'schen Salzes. Man darf nur behaupten, dass die Natriumatome dieser Metaphosphate alle annähernd gleich wenig reactionsfähig sind.

2. Ein zweites unlösliches Natriummetaphosphat aus dem Natriumorthophosphat.

Durch langsame Abkühlung des geschmolzenen Natriummetaphosphats erhält man häufig nur wenig eines unlöslichen Natriummetaphosphats, das aus Partikeln unregelmässiger Form besteht. Viel reichlicher ist nach Hrn. Kurrol die Ausbeute, wenn man das saure Orthophosphat langsam entwässert. Man nimmt die Entwässerung am besten in einer Platinschale, die in einer Porzellanschale steht, vor. Anfangs schmilzt das $NaHPO_4$, giebt Wasser ab und erstarrt dann zu einer harten, porzellanartigen Masse, welche bei höherer Temperatur wieder schmilzt, um ins Graham'sche Salz überzugehen. Nach Extraction der porzellanartigen Masse mit Wasser restirt ein Pulver, das durchweg aus gut ausgebildeten Krystallen besteht. Dieselben sind unlöslich in Wasser, in concentrirten Säuren schwer löslich; beim Erwärmen der Lösung bildet sich langsam Orthophosphorsäure.

1. Bei der Behandlung des unlöslichen Natriummetaphosphats mit Chlorkaliumlösung spalten sich die sechseckigen Tafeln des Natriummetaphosphats in eine Menge kleiner, unregelmässig begrenzter, einander parallel liegender Stäbchen, die sich unter mechanischen Einflüssen von einander trennen. Die Analyse ergab nach Behandlung mit gesättigter Chlorkaliumlösung bei Zimmertemperaturen, bei dreimaliger Erneuerung der Lösungen in der Woche, im lufttrockenen Produkt:

Nach 4 Wochen langer Behandlung:		Nach weiterer 4 Wochen langer Behandlung:	Nach 2 monatlicher Behandlung unter täglicher Erneuerung der Lösung:
H_2O	9,19 %	14,59 %	15,45 %
K	19,20 „	24,32 „	27,76 „
Na	7,31 „	2,63 „	—
PO_3	63,92 „	58,10 „	56,75 „
	99,62 %.	99,64 %.	99,96 %.

Der Formel KPO_3H_2O entsprechen 15,25% Wasser; bei 60° getrocknet, verliert das Salz sein Wasser vollständig. Das trockene Salz nimmt, mit Wasser befeuchtet, nur 6,77% Wasser auf, was auf eine molekulare Umwandlung bei der Abgabe von Wasser deutet. Dem Hydrat $2(KPO_3)H_2O$ entsprechen 7,08% Wasser.

2. Behandlung des unlöslichen Natriummetaphosphats mit Chlorammoniumlösung.

Nach 4 Wochen langer Behandlung bei Zimmertemp., u. 3—4 maliger Erneuerung der Lösung. Lufttrocken:		Nach weiteren 4 Wochen lufttrocken:		Berechnet nach der Formel $10(NH_4PO_3)12H_2O$:
H_2O	15,63 %			
NH_4	11,41 „	H_2O	17,82 %	18,21 %
Na	5,07 „	NH_4	15,00 „	15,18 „
PO_3	67,32 „	PO_3	66,89 „	66,61 „
	99,43 %.		99,70 %.	100,00 %.

Das Endprodukt besteht aus unregelmässig geformten Partikeln.

Das Natriummetaphosphat Maddrell's und das von Kurrol krystallisirt erhaltene Natriummetaphosphat sind offenbar nicht identisch, da sie, mit Salzlösungen behandelt, im Allgemeinen verschiedene Produkte ergeben und die Substitution der in ihnen enthaltenen Natriumatome mit sehr verschiedenen Geschwindigkeiten vor sich geht.

Mit Chlorammoniumlösung behandelt, geben die beiden Salze ihrer Zusammensetzung nach identische Produkte. Die beiden aus jenen Salzen gewonnenen Kaliummetaphosphate besitzen verschiedenen Wassergehalt. Im Salze Maddrell's geht die Substitution des Natriums durch Silber, Kupfer und Kobalt viel schneller vor sich, als in dem von Kurrol dargestellten Natriummetaphosphat.

Durch diese Untersuchung ist wohl die Verschiedenheit jener beiden Salze dargelegt, nicht aber sind Formeln der beiden Salze gewonnen. Die früher von mir ausgesprochene Vermuthung, dass in diesen Salzen ein Theil der Natriumatome fester gebunden ist als ein anderer, hat durch die eingehendere Untersuchung nicht bestätigt werden können.

VIII. Octometaphosphate und Tetrakaidekametaphosphate.

G. Rose[1]) fand, dass einige Verbindungen des Eisens und Titans, wenn sie in der Phosphorsalzperle aufgelöst werden, zur Bildung von schönen Krystallen Anlass geben. Ebenso machten Emerson[2]) und Sorby[3]) auf die häufig stattfindende Krystallbildung in der Phosphorsalzperle aufmerksam. Wunder[4]) suchte die Bedingungen, unter denen sich solche Krystalle bilden, genauer festzustellen und gab Abbildungen einiger solcher Krystalle. Madrell[5]) hat zuerst für einige dieser Krystalle deren Zusammensetzung ermittelt. Durch Zusammenschmelzen von Kobalt- und Nickelsulfat mit Phosphorsäure, die nach der Methode von Gregory[6]) aus Knochen gewonnen war und die viel Natron enthielt, erhielt Maddrell zwei Doppelsalze der Formel $M_6''Na_2(PO_3)_{14}$. Aus natronreicheren Schmelzen schied sich ein Magnesiumsalz der Formel $Mg_3Na_2(PO_3)_8$ aus. Man darf also erwarten, dass je nach dem Natrongehalt der Schmelzen sich Tetrakaideka- oder Octometaphosphate ausscheiden werden. Die folgende Untersuchung ist von Hrn. A. Hollander ausgeführt:

Schmilzt man ein Gramm-Mol. des Salzes eines zweiatomigen Metalls mit einem Gramm-Mol. des Natriumammoniumorthophosphats ($NaNH_4 14PO_4 + 4aq.$) zusammen, so erhält man klare Schmelzen, aus denen sich beim Abkühlen unter heftigem Rühren schöne Krystalle abscheiden. Hierbei geben die Sulfate folgender Metalle: Magnesium, Mangan, Kobalt, Nickel und Zink, Octometaphosphate der Formel $M_3''Na_2(PO_3)_8$. Dagegen werden bei Anwendung von Baryumchlorid, Bleinitrat und Kupfersulfat Pyrophosphate folgender Zusammensetzung erhalten: $Ba_4Na_4(P_2O_7)_3$, $PbNa_2P_2O_7$ und $Cu_2P_2O_7$ mit einem Natrongehalt von 1%.

Die fünf Octometaphosphate der Formel $M_3''Na_2(PO_3)_8$ krystallisiren im regulären System. Häufig gruppiren sich

---

[1]) G. Rose, Berl. Acad. Ber. 1867, 129 u. 450.

[2]) Emerson, Proceedings of the Americ. Acad. of Arst. and Sciences 2, 476. (1866.)

[3]) Sorby, Chem. News 20, 18. (1869.)

[4]) Wunder, dies. Journ. [2] 1, 452. (1870.)

[5]) Maddrell, Ann. Chem. 61, 55 u. 57. (1847.)

[6]) Gregory, Ann. Chem. 54, 94. (1844.)

diese regulären Krystalle zu Rosetten, meist aus vier Krystallen bestehend. Die meisten Krystalle haben Risse in der Richtung der krystallographischen Axen und zeigen, wegen der starken in ihnen herrschenden Spannung, trotzdem sie zum regulären System gehören, deutliche Doppelbrechung. Die Krystalle der Kobaltverbindung, eines purpurfarbigen Pulvers, sind vorzugsweise Combinationen von Würfeln und Octaëdern. Die Nickelverbindung stellt ein tiefgelbes Pulver dar, dessen Krystalle Combinationen von Würfeln und Octaëdern sind. (Nach Maddrell ist das Tetrakaidekametaphosphat $Ni_6Na_2(PO_3)_{14}$ gelbgrün gefärbt.) Das weisse Pulver der Magnesiumverbindung besteht aus Rhombendodekaëdern. Die Manganverbindung, ein weisses Pulver mit einem Stich ins Rosa, besteht aus Würfeln und das weisse Pulver der Zinkverbindung besteht ebenfalls aus schlecht ausgebildeten Würfeln. Das Zinksalz scheidet sich am schwersten aus seiner Schmelze aus. In chemischer Beziehung verhalten sich diese fünf Salze ganz gleich, sie sind die am wenigsten reactionsfähigen Metaphosphate; unlöslich in Säuren, lösen sie sich nur in concentrirter Schwefelsäure. Nach wochenlanger Behandlung mit Lösungen von Schwefelalkalien bildet sich auf dem Pulver jener Verbindungen höchstens ein grauer Anflug. Sie sind also sehr viel weniger reactionsfähig, als die von Maddrell zuerst dargestellten und von Fleitmann analysirten und als Dimetaphosphate betrachteten Salze (S. 420). Ihres ganz besonderen chemischen Verhalten wegen sind diese Salze nicht als Doppelsalze zweier Salze, $M_3''(PO_3)_6$ und $Na_2(PO_3)_2$, sondern als Salze einer complexen Säure der Octometaphosphorsäure aufzufassen. Ob das zweiwerthige Metall oder das Natrium fester an den Metaphosphorsäurerest gebunden ist, bleibt fürs Erste unentschieden. Die Darstellung analoger Salze mit anderen Alkalimetallen ist nicht versucht worden.

Für die Aufstellung der Formeln ist der Natrongehalt am entscheidendsten. Zur Bestimmung des Natrons wurden die Verbindungen in concentrirter Schwefelsäure gelöst, deren Ueberschuss so viel wie möglich abgeraucht und die in Wasser gelösten Rückstände mit Barytwasser und Kohlensäure aller ihrer Bestandtheile bis aufs Natron beraubt. Die Phosphorsäure wurde, nach Entfernung der zum Aufschliessen un-

vermeidlichen Schwefelsäure mit Baryumnitrat, nach der Methode von H. Rose[1]) mit Quecksilber von den Metallen getrennt.

	Gefunden:		Nach der Formel $Mg_3Na_2(PO_3)_8$: Berechnet:	Maddrell:
MgO	16,93	14,84 %	16,00 %	16,12 %
Na_2O	(8,21)	(8,18 „)	8,28 „	8,05 „
P_2O_5	74,86	76,98 „	75,72 „	75,69 „
	100,00	100,00 %	100,00 %	99,86 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $Co_3Na_2(PO_3)_8$: Berechnet:
CoO	26,77	26,33 %
Na_2O	7,69	7,26 „
P_2O_5	66,42	66,41 „
	100,88	100,00 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $Ni_3Na_2(PO_3)_8$: Berechnet:
NiO	27,68	26,24 %
Na_2O	7,69	7,27 „
P_2O_5	66,71	66,49 „
	101,48	100,00 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $Mn_3Na_2(PO_3)_8$: Berechnet:
MnO	26,96	25,25 %
Na_2O	8,19	7,36 „
P_2O_5	65,79	67,39 „
	100,94	100,00 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $Zn_3Na_2(PO_3)_8$: Berechnet:
ZnO	27,81	27,84 %
Na_2O	6,81	7,11 „
P_2O_5	65,38	65,05 „
	100,00	100,00 %.

Die genau unter denselben Bedingungen erhaltenen Salze des Baryums, Bleies und Kupfers sind Pyrophosphate. Das Baryum- und Bleisalz krystallisiren in langen Säulen; das Kupfersalz besteht aus unregelmässig begrenzten Partikeln. In heisser Salz- und Salpetersäure sind sie leicht löslich. Aus dem Blei- und Kupfersalz wurde durch Einwirkung von Schwefelnatriumlösung Natriumpyrophosphat erhalten.

	Gefunden:	Nach der Formel $Ba_4Na_4(P_2O_7)_3$: Berechnet:
BaO	53,22	52,67 %
Na_2O	(10,22)	10,68 „
P_2O_5	36,56	36,65 „
	100,00	100,00 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $PbNa_2P_2O_7$: Berechnet:
PbO	52,99	52,19 %
Na_2O	(13,71)	14,54 „
P_2O_5	33,30	33,27 „
	100,00	100,00 %.

	Gefunden:	Nach der Formel $Cu_2P_2O_7$: Berechnet:
CuO	49,28	52,76 %
Na_2O	(1,17)	—
P_2O_5	49,55	47,24 „
	100,00	100,00 %.

[1]) H. Rose, Pogg. Ann. 76, 252. (1849.)

Baryum, Blei und Kupfer zeichnen sich überhaupt durch die Eigenthümlichkeit aus, Pyrophosphate zu bilden unter Bedingungen, unter denen die Metalle der Magnesiumreihe Metaphosphate bilden. Aus Schmelzen von Phosphorsäure und den Salzen dieser Metalle, die nur wenig mehr als ein Atom Phosphor auf ein Aequivalent dieser Metalle enthalten, scheiden sich Pyrophosphate aus, während die Metalle der Magnesiumreihe unter denselben Umständen reine oder wenig mit Pyrophosphat verunreinigte Metaphosphate geben.

Von Fleitmann, dem wir die gründlichste Bearbeitung der Metaphosphate verdanken, sind folgende fünf Reihen von Metaphosphaten aufgestellt worden:

$R'(SO_3)$, unlösliche Alkalimetaphosphate.

$R'_2(PO_3)_2$, aus dem unlöslichen Kupfermetaphosphat Maddrell's.

$R'_3(PO_3)_3$, aus dem NaH_2PO_4 und $NaNH_4HPO_4$.

$R'_4(PO_3)_4$, aus dem unlöslichen Bleimetaphosphat Maddrell's.

$R'_6(PO_3)_6$, das lösliche Natriummetaphosphat Graham's.

Diese Formeln können bis auf die des Hexametaphosphats nicht mehr bestehen bleiben.

Für die unlöslichen Metaphosphate der Alkalien nimmt Fleitmann[1]) provisorisch die Formeln von Monometaphosphaten in Anspruch. Es sind jetzt folgende unlösliche Metaphosphate der Alkalien bekannt: zwei verschiedene Natriummetaphosphate, deren Molekulargewicht und Constitution unbekannt ist, ein Kaliummetaphosphat und ein Lithiummetaphosphat, aus denen man beim Behandeln mit Salzlösungen Hexametaphosphate erhält und schliesslich ein Ammoniummetaphosphat, von dem sich Dekametaphosphate ableiten lassen. Ich vermeide es absichtlich, aus der Constitution der Derivate einen Schluss auf das Molekulargewicht der unlöslichen Salze zu ziehen, da bei den Umsetzungen sehr wahrscheinlich tiefgreifende Umlagerungen vor sich gehen. Jedenfalls dürfen die unlöslichen Metaphosphate der Alkalien nicht

---

[1]) Fleitmann, a. a. O. S. 360.

in eine Gruppe gebracht werden, auch gehört offenbar keines von ihnen zu den Monometaphosphaten.

Die Formeln der Di- und Trimetaphosphate sind, wie früher gezeigt, zu vertauschen.

Die Tetrametaphosphate Fleitmann's sind als Hexa- oder Dodekametaphosphate zu betrachten. Fleitmann's Grund für die Aufstellung der Tetrametaphosphat-Formel ist nicht zwingend. Dieselbe stützt sich auf folgende Thatsache. Durch Zusammenschmelzen von unlöslichem Kupfermetaphosphat Madrell's mit Natriumdimetaphosphat erhielt Fleitmann ein Kupfernatriumtetrametaphosphat $CuNa_2(PO_3)_4$; dieses Salz ergab nach dem Behandeln mit Natriumsulfidlösungen eine zähe Lösung, aus der sich nach Zusatz von Alkohol eine kautschukähnliche Masse abschied. In dieser Beziehung ist also das aus dem unlöslichen Bleimetaphosphat Maddrell's durch Behandlung mit Natriumsulfidlösung gewonnene Hexametaphosphat jenem Salz ähnlich. Da aber sonst über das Verhalten des aus dem Kupfernatriumtetrametaphosphat gewonnenen Natronsalzes Nichts näheres bekannt geworden ist, so bleibt jenes Salz fürs Erste das einzige Metaphosphat, dem man vielleicht mit Recht die Formel eines Tetrametaphosphats zuschreibt.

Zum Schluss möge hier der besseren Uebersicht wegen eine Zusammenstellung derjenigen Reihen von Metaphosphaten, deren Constitution einigermassen bekannt ist, nebst einer Aufzählung derjenigen Reihen, deren rationelle Formel noch nicht angegeben werden kann, Platz finden.

1. Dimetaphosphate $R_2'(PO_3)_2$, Trimetaphosphate von Fleitmann und Henneberg.

2. Trimetaphosphate $R_3'(PO_3)_3$, Dimetaphosphate von Fleitmann.

Für beide Salzreihen scheinen Glieder mit allen nur möglichen positiven Ionen existiren zu können. Ferner sind zahlreiche Doppelsalze von Alkalimetaphosphaten mit Metaphosphaten anderer Metalle bekannt.

3. Tetrametaphosphate. Bekannt ist nur das von Fleitmann dargestellte Salz $CuNa_2(PO_3)_4$.

4. Pentametaphosphate:
$(NH_4)K_4(PO_3)_5, 6H_2O$; $(NH_4), (NH_4)_4(PO_3)_5$; $(NH_4), Na_4(PO_3)_5$;
$(NH_4), Li_4(PO_3)_5$.

5. Hexametaphosphate aus dem löslichen Natriummetaphosphat Graham's; nicht krystallisirbar; bekannt die Natrium- und Silbersalze; Formel: $6R'(PO_3)_6$.

6. Hexametaphosphate. Die löslichen Kalium-, Natrium- und Lithiumsalze der Säure $2H, Na_4(PO_3)_6$ und die beiden unlöslichen Salze $Ag_4K_2(PO_3)_6H_2O$ und $3(Sr_2K_2(PO_3)_6), 4H_2O$.

7. Octametaphosphate. Durch Zusammenschmelzen von Magnesium-, Kobalt-, Nickel-, Mangan- und Zinksulfat mit Natriummetaphosphat. Formel: $R''_3Na_2(PO_3)_8$.

8. Dekametaphosphate: Ammoniumdekametaphosphat, $K_9NH_4(PO_3)_{10}10H_2O$, ferner die Strontium-, Mangan-, Silber- und Bleidekametaphosphate.

9. Tetrakaidekametaphosphate. Ein von Gregory dargestelltes Salz der Formel: $Mg_6Na_2(PO_3)_{14}$.

Reihen, deren Formeln noch nicht bestimmt sind:

1. Die wasserfreien unlöslichen Metaphosphate des Kupfers, Mangans, Kobalts und Zinks.

2. Die wasserfreien unlöslichen Metaphosphate des Bleies, Wismuths, Baryums, Cadmiums und Silbers.

3. und 4. Zwei verschiedene unlösliche Natriummetaphosphate, von denen eines krystallisirt.

5. Die löslichen krystallisirbaren Metaphosphate des Kaliums, Natriums und Ammoniums aus der glasigen Metaphosphorsäure.

6. Die in kaltem Wasser unlöslichen Salze
$(NH_4)_2Li(PO_3)_3 + 4aq.$ und $K_2Li(PO_3)_3 + 2aq.$

7. Eine Reihe löslicher Metaphosphate, von denen das krystallisirende Kaliumsalz die Zusammensetzung $KPO_3 3H_3O$ hat.

8. Eine Reihe löslicher, krystallisirender Metaphosphate, von der die Salze $NaPO_3H_2O$ und $3(KPO_3)2H_2O$ bekannt sind.

Dorpat, im Februar 1892.

Calorimetrische Untersuchungen

von

F. Stohmann.

Siebenundzwanzigste Abhandlung.

Hydrirung geschlossener Ringe;

(Dritte Mittheilung)

und

die Constitution der Camphersäure vom thermo-chemischen Standpunkte;

von

F. Stohmann und Cl. Kleber.

Nachstehende Arbeit schliesst sich an unsere Abhandlungen XXIII[1]) und XXIV.[2]) Sie umfasst zunächst die Hydrirungsvorgänge des Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylenringes. Da die Camphersäure als ein homologes Glied hierher gehörender Verbindungen zu betrachten ist, so haben wir auch diese angereihet und haben den Versuch gemacht, vom thermochemischen Standpunkte die viel erörterte Frage ihrer Constitution zu erforschen.

Wir geben zunächst die von dem Einen von uns (Kleber) angewandten Darstellungsmethoden der untersuchten Verbindungen, da diese sich besser im Zusammenhange, als bei den einzelnen Körpern mittheilen lassen, worauf die Wärmemessungen und endlich die aus letzteren abgeleiteten Resultate folgen werden.

I. Darstellungsmethoden.

Glutarsäure: $CH_2 \begin{cases} CH_2 . CO_2H \\ CH_2 . CO_2H \end{cases}$.

Auf Grund des elektrischen Leitungsvermögens haben wir in Abhdlg. XX den von uns früher bestimmten Werth als um etwa 2 Cal. zu hoch bezeichnet und haben zur Prüfung dieser Behauptung die Glutarsäure von Neuem in grösserer Menge dargestellt. Reines Cyankalium (2 Mol.) wurde in wenig heissem Wasser gelöst, etwas Alkohol und 1 Mol. Trimethy-

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 1. [2]) Das. 43, 538.

lenbromid hinzugegeben und das Ganze ca. drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Alsdann wurde etwas mehr als 2 Mol. in wenig Wasser gelöstes Kalihydrat nach und nach zugefügt und bis zum Aufhören der Ammoniakentwickelung gekocht. Die erkaltete Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert und die in guter Ausbeute entstandene Glutarsäure mit Aether ausgeschüttelt, zur Reinigung im Vacuum destillirt und aufeinander folgend aus Wasser, Essigäther und Aceton umkrystallisirt. Das Produkt bildete grosse, klare Prismen vom Schmelzp. 97°.

Dicarboxylglutarsäure-(Methylendimalonsäure-)tetramethylester: $CH_2\begin{matrix}CH(CO_2CH_3)_2\\CH(CO_2CH_3)_2\end{matrix}$.

Dieser Ester wurde ähnlich wie der entsprechende von Guthzeit und Dressel[1]) dargestellte Aethylester durch Erhitzen von 2 Mol. Malonsäuremethylester, 2 Mol. Natrium, in der zehnfachen Menge Methylalkohol gelöst, und 1 Mol. Methylenjodid erhalten; die Reaction ist nach etwa halbstündigem Kochen beendigt. Verdunstet man dann den überschüssigen Alkohol und schüttet das Produkt in kaltes Wasser, so scheidet sich der in fast quantitativer Ausbeute entstandene Tetramethylester zunächst als Oel ab, das bald krystallinisch erstarrt. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, schwerer in Ligroïn und kann aus diesen Lösungsmitteln in prachtvollen, sehr grossen, compakten, klaren Prismen erhalten werden, besonders beim Ueberschichten einer Benzollösung mit Ligroïn. Schmelzp. 48°—48,5°.

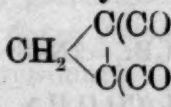
α-α-β-β-Trimethylentetracarbonsäure-Methylester: $CH_2\begin{matrix}C(CO_2CH_3)_2\\|\\C(CO_2CH_3)_2\end{matrix}$.

Diese Verbindung wird leicht und fast quantitativ gewonnen, indem man 1 Mol. Methylendimalonsäuremethylester, in wenig absolutem Methylalkohol gelöst, mit 2 Mol. alkoholischem Natriummethylat versetzt und unter guter Abkühlung und beständigem Umschütteln 1 Mol. Brom einfliessen lässt.

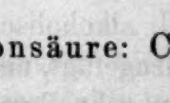
[1]) Ann. Chem. **256**, 174.

Nach dem Verdunsten des Alkohols scheidet sich beim Eingiessen in Wasser der Ester alsbald krystallinisch ab und kann leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Methylalkohol gereinigt werden; aus letzterem, wie auch aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn, scheidet er sich in grossen schönen Prismen vom Schmelzp. 71,5°—72° ab.

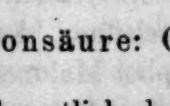
α-α-β-β-Trimethylentetracarbonsäure:



Ungleich anderen Säuren, die zwei Carboxyle an demselben Kohlenstoffatom gebunden enthalten, zeichnet sich die α-α-β-β-Trimethylentetracarbonsäure durch auffallende Beständigkeit aus und kann einfach durch Kochen ihres Esters mit rauchender Salzsäure gewonnen werden Die sich, besonders bei Zusatz von etwas Alkohol rasch vollziehende Spaltung ist beendet, sobald kein Chlormethyl mehr entweicht. Die Lösung scheidet beim Verdampfen harte, durchsichtige Prismen der Tetracarbonsäure aus, die aus Wasser umkrystallisirt wurden; sie schmilzt erst gegen 215° unter Kohlensäureabspaltung.

α-β-Trimethylendicarbonsäure: 

Die zuletzt beschriebene Tetracarbonsäure zerfällt beim Destilliren in Kohlensäure, Wasser und das Anhydrid der α-β-Trimethylendicarbonsäure; letzteres löst sich leicht in heissem Wasser; die Lösung liefert beim Verdunsten über Schwefelsäure sehr leicht lösliche Prismen der entsprechenden Säure, die durch Krystallisation aus Aether gereinigt wurde. Der Schmelzp. derselben lag bei 139°.

α-α-Trimethylendicarbonsäure: 

Diese Säure lässt sich bekanntlich durch Einwirkung von Aethylenbromid auf mit 2 Mol. Natriumalkoholat versetzten Malonsäureester gewinnen. Da jedoch nach den Untersuchungen von Wislicenus ein Dinatriummalonsäureester nicht existirt, so muss die Reaction in mehreren Phasen verlaufen, die sich durch folgendes Schema darstellen lassen:

I. $CHNa(CO_2C_2H_5)+C_2H_4Br_2=NaBr+BrCH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2$;

II. $Br.CH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)_2+CHNa(CO_2C_2H_5)_2 = Br.CH_2.CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2+CH_2(CO_2C_2H_5)_2$;

III. $Br.CH_2.CH_2.CNa(CO_2C_2H_5)_2=NaBr+CH_2\begin{cases}CH_2\\ C(CO_2C_2H_5)_2\end{cases}$.

Zusammengezogen wäre mithin das Gesammtbild der Reaction:

IV. $2\,CHNa(CO_2C_2H_5)_2+C_2H_4Br_2=2\,NaBr+CH_2\begin{cases}CH_2\\ C(CO_2C_2H_5)_2\end{cases}+CH_2(CO_2C_2H_5)$.

In sehr untergeordnetem Maasse vollzieht sich ausserdem Reaction II folgendermassen:

V. $BrCH_2.CH_2.CH(CO_2C_2H_5)+CHNa(CO_2C_2H_5)_2=NaBr+\begin{matrix}CH_2.CH_2(CO_2C_2H_5)_2\\ |\\ CH_2.CH_2(CO_2C_2H_5)_2\end{matrix}$,

worauf weiterhin zurückzukommen ist.

Da nach Gleichung IV aus 2 Mol. Natriummalonsäureester stets 1 Mol. Malonsäureester regenerirt wird, erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig: Zu 2 Mol. Malonsäureester wurden 2 Mol. alkoholisches Natriumäthylat und 1 Mol. Aethylenbromid hinzugefügt, und das Gemisch bis zur neutralen Reaction erhitzt; am schnellsten vollzieht sich die Reaction in verschlossenen Selterswasserflaschen im siedenden Wasserbade. Hierauf wurde zur Ausnutzung des regenerirten Malonsäureesters noch 1 Mol. Natriumaethylat und dann $^1/_2$ Mol. Aethylenbromid zugefügt und wieder bis zur Neutralität erhitzt. Der aus dem Reactionsprodukt isolirte Ester wurde direct mit wässrig-alkoholischem Kali zersetzt und die Säure nach dem Uebersättigen mit Schwefelsäure vermittelst Aether extrahirt. Der Verdunstungsrückstand des letzteren wurde mit Chloroform ausgekocht (wobei Malonsäure grösstentheils zurückblieb), die aus der Chloroformlösung gewonnene Säure in Wasser gelöst und die Lösung bei ca. 50° solange mit concentrirtem Barytwasser versetzt, als der bei jedem Zusatze sich bildende Niederschlag sich beim Umschütteln noch löste. Die Lösung lieferte beim Erkalten lange, flache Nadeln des sauren Baryumsalzes der Trimethylendicarbonsäure; dieselben sind wasser-

haltig und lassen sich aus warmem Wasser gut umkrystallisiren; beim Eindampfen in der Hitze scheidet jedoch die Lösung eine weisse, papierähnliche Masse aus, die wahrscheinlich das wasserfreie oder ein niedriger hydratisirtes Salz darstellt; in mässig warmem Wasser löst sie sich langsam wieder auf, um dann beim Abkühlen wieder die schönen flachen Nadeln des höher gewässerten Salzes zu geben. Aus dem durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigten sauren Baryumsalze wurde schliesslich die Säure durch Zersetzen mit Salzsäure und Ausschütteln mit Aether gewonnen. Aus Chloroform umkrystallisirt bildete sie schöne, farblose Prismen vom Schmelzp. 138,5° bis 139°.

α-β-Tetramethylendicarbonsäure: $\begin{matrix} CH_2\text{–}CH.CO_2H \\ | \quad\quad | \\ CH_2\text{–}CH.CO_2H \end{matrix}$

Wie schon erwähnt, bildet sich aus Aethylenbromid und Natriummalonsäureester in geringer Menge Butantetracarbonsäureester; etwas besser ist die Ausbeute bei Anwendung von Aethylenchlorid, während Aethylenjodid sich mit Natriummalonsäureester schon in der Kälte lebhaft zersetzt unter Entweichen von Aethylen und Bildung von Acetylentetracarbonsäureester.

Der Butantetracarbonsäureester bleibt nach dem Abdestilliren der übrigen Reactionsprodukte mittelst Wasserdampf als dickflüssiges Oel zurück, das mit Aether aufgenommen, mit Chlorcalcium getrocknet und alsdann durch Natriumäthylat und Jod in Tetramethylentetracarbonsäureester übergeführt wurde. Letzterer wurde durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure zersetzt, die Lösung eingedampft, der zunächst entstandene unkrystallisirbare Syrup erhitzt, solange noch Kohlensäureentwickelung stattfand (durch Zersetzung der Tetracarbonsäure), dann in Ammoniak zur neutralen Reaction gelöst, concentrirte Chlorbaryumlösung zugefügt und im Wasserbade erhitzt. Es schied sich ein krystallinisches Baryumsalz aus, das nach dem Abfiltriren mit Salzsäure zur Trockne verdampft wurde; Aether extrahirte dann eine langsam krystallisirende, noch bräunlich gefärbte Säure, die zur Reinigung im Vacuum destillirt wurde. Das übergehende Anhydrid wurde in heissem Wasser gelöst und die beim Verdunsten der Lösung im

Vacuum ausgeschiedene, sehr leicht lösliche Säure aus Benzol umkrystallisirt; sie bildet alsdann kleine Prismen vom Schmelzpunkt 138°.

α-α-Tetramethylendicarbonsäure: $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-C(CO_2H)_2 \end{matrix}$.

Der Ester dieser Säure wurde ganz analog wie die entsprechende Trimethylenverbindung aus Trimethylenbromid und Natriummalonsäureester gewonnen und von dem reichlich mit entstandenen Pentantetracarbonsäureester durch Destillation mit Wasserdampf getrennt. Die aus dem Ester durch Zersetzen mit Kalilauge, Ansäuern und Ausschütteln mit Aether gewonnene Säure wurde in heissem Benzol gelöst, wobei Malonsäure zurückblieb, und wiederholt aus einem Gemisch von Aether und Ligroïn umkrystallisirt. Durchsichtige, spitze Prismen, Schmelzp. 158°.

Bestimmung der elektrischen Leitungsfähigkeit.

$\mu_\infty = 353.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
32	51,44	14,57	0,077
64	70,09	19,86	0,077
128	95,22	26,97	0,078
256	124,3	35,22	0,074

$K = 0{,}077.$

n-Pimelinsäure: $CH_2\begin{matrix} \nearrow CH_2.CH_2.CO_2H \\ \searrow CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$.

Aus dem bei der Darstellung der vorigen Verbindung gewonnenen Pentantetracarbonsäureester lässt sich Pimelinsäure leicht durch Zersetzen mit concentrirter Salzsäure gewinnen; sie wurde im Vacuum destillirt und mehrfach aus Wasser und aus Benzol umkrystallisirt; farblose Prismen aus Wasser, breite Blätter aus Benzol. Schmelzp. 103°.

α-β-Pentamethylendicarbonsäure: $CH_2\begin{matrix} \nearrow CH_2-CHCO_2H \\ \searrow CH_2-CHCO_2H \end{matrix}$.

Aus Pentantetracarbonsäureester nach Perkin[1]) vermittelst Natriumäthylat und Jod gewonnen. Die aus dem Ester

[1]) Ber. 18, 3246.

durch Zersetzen mit concentrirter Salzsäure gewonnene Säure wurde bis zur Beendigung der Gasentwickelung erhitzt und dann vielfach aus Wasser, Aceton und Aether umkrystallisirt. Kleine, zu Warzen vereinigte Prismen, Schmelzp. 161°.

Korksäure: $\begin{matrix} CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \\ CH_2.CH_2.CH_2.CO_2H \end{matrix}$.

Da das früher von uns verwendete Präparat (von Kahlbaum bezogen, aus Wasser rekryst.) möglicherweise noch etwas Azelaïnsäure enthalten konnte, wurde es mehrmals aus siedendem Aether umkrystallisirt, bis zwei aufeinander folgende Krystallisationen, an demselben Thermometer erhitzt, scharf gleichzeitig bei 140,5° schmolzen. Aus heissem Wasser krystallisirte die Säure alsdann in grossen Tafeln.

Camphersäure: $C_{10}H_{16}O_4$.

Zu unseren Bestimmungen dienten uns zunächst drei verschiedene Präparate, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Brühl verdanken. Ausserdem stellten wir selbst aus von Kahlbaum bezogener Camphersäure mehrere Präparate her. Die letztere wurde bis zur Beendigung der Salzsäureentwickelung mit Acetylchlorid erwärmt; beim Erkalten krystallisirten prächtige, lange Prismen von Camphersäureanhydrid, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden (Schmelzp. 224,5°—225°). Aus dem Anhydrid erhielten wir die Säure durch Kochen mit wässrig-alkoholischer Kalilauge, Ansäuern mit Salzsäure und Umkrystallisiren der ausgeschiedenen Säure aus 50proc. Essigsäure. Bei dieser Krystallisation scheint Essigsäure die Stelle von Krystallwasser zu vertreten. Wenigstens gelang es uns nicht, die Krystalle, trotzdem sie wochenlang im Exsiccator über Schwefelsäure und Kalihydrat in der Luftleere verweilten, von Essigsäure zu befreien. Wir erreichten dieses bei einem Präparate durch Trocknen bei einer 100° nicht übersteigenden Temperatur, bei einem anderen durch Umkrystallisiren aus Aether. Endlich haben wir ein sechstes Präparat durch mehrfache Krystallisation der aus dem Anhydrid abgeschiedenen Säure aus wässerigem Aceton erhalten. Sämmtliche Präparate bildeten klare Prismen, Schmelzp. 186°.

Elektrische Leitungsfähigkeit.

$\mu_\infty = 352.$

v	μ	$100\,m$	$100\,k$
64	12,99	3,69	0,00220
128	18,46	5,25	0,00227
256	25,56	7,26	0,00222
512	35,60	10,11	0,00222
1024	49,00	13,92	0,00220

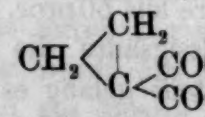
$K = 0{,}00222.$

Die Camphersäure bietet bei der Verbrennung eine Schwierigkeit, die auch bei einigen anderen Körpern vorkommt. Wird die zu verbrennende Substanz zu einer Pastille gepresst, so verläuft die Verbrennung explosionsartig, unter gewaltsamem Umherschleudern von Substanztheilchen und unter Abscheidung grösserer Mengen von Russ. Diesem lässt sich vorbeugen, indem die Substanz zu mehreren, fünf bis sechs, ganz dünnen Pastillen geformt wird und diese möglichst locker geschichtet werden. Unter Anwendung dieses Kunstgriffes erfolgt die Verbrennung durchaus glatt, ohne jede Russbildung.

Die mit sechs verschiedenen Präparaten ausgeführten Bestimmungen ergaben so übereinstimmende Resultate, dass damit deren Identität und die chemische Reinheit jedes derselben erwiesen ist.

II. Wärmemessungen.

α-α-Trimethylendicarbonsäure:



oder $C_5H_6O_4$. 130.

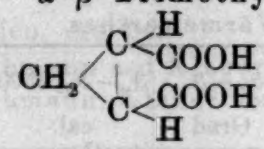
Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,7455	15,7554	14,6402	1,1152	2788,0	16,2
2	1,1100	17,8303	16,1742	1,6561	4140,3	16,7
3	1,0680 N.0,0011	17,8451	16,2446	1,6005	4001,3	18,8 10,6
4	1,1617	16,5279	14,7911	1,7368	4342,0	15,2

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2771,8	3718,0	483,3	99,97
2	4123,6	3714,9	482,9	99,89
3	3971,9	3719,0	483,5	100,00
4	4326,8	3724,5	484,2	100,14
	Mittel	3719,1	483,5 für const. Volum.	
			483,2 für const. Druck.	
	Bildungswärme		193,8 für const. Druck.	

α-β-Trimethylendicarbonsäure:



oder $C_5H_6O_4$. 130.

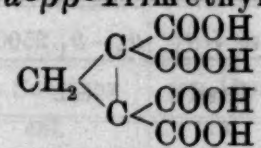
Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	0,6783 N. 0,0116	14,7940	13,7324	1,0616	2654,0	14,8 111,7
2	0,9288 N. 0,0137	16,0851	14,6412	1,4439	3609,8	16,1 131,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	2527,5	3726,2	484,4	99,99
2	3461,8	3727,2	484,5	100,01
	Mittel	3726,7	484,4 für const. Vol.	
			484,1 für const. Druck.	
	Bildungswärme		192,9 für const. Druck.	

$\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure:



oder $C_7H_8O_8$. 218.

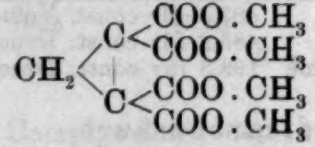
Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,6254 N. 0,0219	16,1583	14,6237	1,5346	3836,5	13,2 210,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1	3612,5	2222,5	484,5 für const. Vol.
			483,0 für const. Druck.
		Bildungswärme	382,0 für const. Druck.

$\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure-Tetramethyl:



oder $C_{11}H_{14}O_8$. 274.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,2844	16,6102	14,4054	2,2048	5512,0	23,9
2	1,1824	17,2235	15,1984	2,0251	5062,8	19,4
3	0,9054	14,9090	13,3520	1,5570	3892,5	17,8
4	1,1201	15,9053	13,9832	1,9221	4805,3	19,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	5488,1	4272,9	1170,8	100,01
2	5043,4	4265,4	1168,7	99,83
3	3874,7	4279,5	1172,6	100,16
4	4785,7	4272,6	1170,7	100,00
	Mittel	4272,6	1170,7	für const. Volum.
			1170,4	für const. Druck.
		Bildungswärme	346,6.	

Glutarsäure: $CH_2 . COOH$ / $\dot{C}H_2$ / $\dot{C}H_2 . COOH$ oder $C_5H_8O_4$. 132.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Naphtal. cal.
1	1,1535	16,8240	15,0099	1,8141	4535,3	18,9
	N. 0,0021					20,2
2	1,2111	17,1557	15,2523	1,9034	4758,5	18,0
	N. 0,0011					10,6
3	1,3670	17,0977	14,9530	2,1447	5361,8	19,9
	0,0010					9,6
4	1,1415	16,1238	14,3305	1,7933	4483,3	17,0
	0,0014					13,5

Wärmewerth.

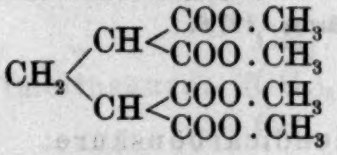
	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4496,2	3897,9	514,5	99,92
2	4729,9	3905,5	515,5	100,11
3	5332,3	3900,7	514,9	99,99
4	4452,8	3900,8	514,9	99,99
	Mittel	3901,2	515,0 f. const. Vol. u. const. Dr.	
	Bildungswärme		231,0.	

Anderweitige Bestimmungen haben, im Vergleich zu den vorstehenden, ergeben:

Stohmann und Kleber: 515,0 Cal.
Stohmann, Kleber und Langbein[1]): 517,2 „

Die neue Bestimmung bestätigt die Richtigkeit unserer S. 475 angeführten Behauptung, nach welcher der Werth der Glutarsäure etwas niedriger als 515,2 Cal. liegen soll, vollkommen.

Methylendimalonsäure-Tetramethyl oder Dicarboxylglutarsäure-Tetramethyl.



oder $C_{11}H_{16}O_8$. 276.

Bestimmung des Wärmewerthes.

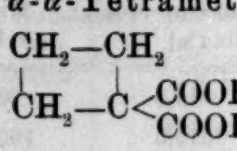
	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,4858	16,6732	14,0753	2,5979	6494,8	25,0
2	1,2521	16,2877	14,0963	2,1914	5478,5	22,7
3	1,2652	17,3581	15,1456	2,2125	5531,3	22,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6469,8	4354,4	1201,8	99,98
2	5455,8	4357,3	1202,6	100,05
3	5508,5	4353,9	1201,7	99,97
	Mittel	4355,2	1202,2 f. const. Vol. u. const. Dr.	
	Bildungswärme		383,8.	

[1]) Dies. Journ. [2] 40, 208.

α-α-Tetramethylendicarbonsäure:



oder $C_6H_8O_4$. 144.

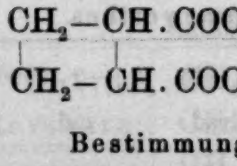
Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,1328	17,3215	15,2942	2,0273	5068,3	19,7
2	1,1023	17,7888	15,8131	1,9757	4939,3	16,9
3	1,0613	16,6978	14,7971	1,9007	4751,8	17,6

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	5048,6	4456,8	641,8	99,90
2	4922,4	4465,6	643,0	100,10
3	4734,2	4460,8	642,4	99,99
	Mittel	4461,1	642,4	für const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme		197,6.	

α-β-Tetramethylendicarbonsäure:



oder $C_6H_8O_4$. 144.

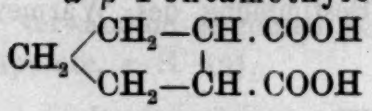
Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Feu. HNO_3 cal.
1	1,0655 N.0,0062	16,6601	14,7277	1,9324	4831,0	17,6 59,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.
1	4753,7	4461,5	642,5 für const. Vol. u. const. Dr.
	Bildungswärme	197,5.	

α-β-Pentamethylendicarbonsäure:



oder $C_7H_{10}O_4$. 158.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9166	17,9251	16,1205	1,8046	4511,5	16,1
2	0,9090	17,6475	15,8520	1,7955	4488,8	15,4
3	1,0372	17,9314	15,8908	2,0406	5101,5	16,4

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	4495,4	4904,4	774,9	99,90
2	4473,4	4921,2	777,5	100,24
3	5085,1	4902,7	774,6	99,86

Mittel 4909,4 775,7 für const. Vol.
776,0 für const. Druck.
Bildungswärme 227,0 für const. Druck.

Pimelinsäure: $(\dot{C}H_2)_3$ oder $C_7H_{12}O_4$. 160.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	1,2014	17,0427	14,5468	2,4959	6239,8	20,5
2	1,2804	17,2229	14,5648	2,6581	6645,3	20,3
3	1,2661	15,8161	13,1851	2,6310	6577,5	20,8

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6219,3	5176,7	828,3	100,00
2	6625,0	5174,2	827,9	99,96
3	6556,7	5178,7	828,6	100,04

Mittel 5176,5 828,3 für const. Vol.
828,9 für const. Druck.
Bildungswärme 243,1.

Die früher[1]) durch Oxydation von Suberon erhaltene Pimelinsäure hatte bei der Bestimmung des Wärmewerthes 829,6 Cal. ergeben.

Korksäure: $\begin{matrix}CH_2.OH\\(CH_2)_4\\CH_2.OH\end{matrix}$ oder $C_8H_{14}O_4$. 174.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe, HNO_3 u. Paraffin cal.
1	1,4608 P. 0,0086[2])	18,1100	14,7616	3,3484	8371,0	22,3 96,4
2	1,1386 P. 0,0036	16,8645	14,2665	2,5980	6495,0	20,9 40,4
3	1,0273 P. 0,0057	17,6039	15,2503	2,3536	5884,0	20,5 63,9

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	8252,3	5649,2	983,0	100,02
2	6433,7	5650,5	983,2	100,04
3	5799,6	5645,5	982,3	99,95
	Mittel	5648,3	982,8	für const. Vol.
			983,7	für const. Druck.
	Bildungswärme		251,3	für const. Druck.

Anderweitige Bestimmungen haben im Vergleich zu den vorstehenden ergeben:

Stohmann und Kleber:	983,7 Cal.	100,00
Stohmann, Kleber und Langbein[3]):	985,6 „	100,19
Louguinine, erste Reihe[4]):	993,3 „	100,97
Louguinine, zweite Reihe[5]):	989,5 „	100,59.

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 215.

[2]) Zur Einleitung der Verbrennungen ist in den Bestimmungen dieser Reihe Paraffin, dessen Wärmewerth 11213,4 cal. pro Grm. (vergl. Abhandl. XXIV, dies. Journ. **43**, 542), angewandt.

[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 215.

[4]) Compt. rend. **107**, 598.

[5]) Ann. Chim. [6] **23**, 199.

Camphersäure: $C_{10}H_{16}O_4$. 200.

Wir verwandten zu diesen Bestimmungen sechs verschiedene Präparate, s. S. 481.

Bestimmung des Wärmewerthes.

	Substanz Grm.	ϑ_n (corr.) Grad	ϑ_1 Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1$ Grad	$\vartheta_n - \vartheta_1 . 2500$ cal.	Correct. für Fe u. HNO_3 cal.
1	0,9807	18,0618	15,6185	2,4433	6108,3	15,8
2	1,0837	16,5869	13,8880	2,6989	6747,3	18,0
3	1,0160	16,3801	13,8450	2,5351	6337,8	18,5
4	1,0593	17,4631	14,8191	2,6440	6610,0	20,0
5	1,1144	16,9978	14,2150	2,7828	6957,0	26,8
6	1,0627	17,4401	14,7851	2,6550	6637,5	30,7

Wärmewerth.

	der Substanz cal.	pro Grm. cal.	pro Grm.-Mol. Cal.	Mittel = 100
1	6092,5	6212,4	1242,5	99,95
2	6729,3	6209,6	1241,9	99,91
3	6319,3	6219,7	1243,9	99,98
4	6590,0	6221,0	1244,2	100,09
5	6930,2	6218,8	1243,8	100,05
6	6606,8	6217,0	1243,4	100,03
	Mittel	6215,4	1243,1	für const. Vol.
			1244,3	für const. Druck.
		Bildungswärme	247,7.	

III. Abgeleitete Resultate.

Ueberblickt man die Zahlen der Uebersichtstabelle S. 490, so macht sich sofort die geringe Verschiedenheit des Wärmewerthes der isomeren Säuren im Tri-, Tetra- und Hexamethylenringe geltend. Während zwischen Fumar- und Maleïnsäure eine sehr erhebliche Verschiedenheit besteht, ist der Unterschied in den Polymethylenringen so gering, dass er fast zum Verschwinden kommt. Wir sind daher berechtigt, vorläufig den Wärmewerth der hier in Betracht kommenden isomeren Säuren als gleich anzunehmen und werden, soweit nicht Anderes bemerkt wird, mit folgenden Durchschnittswerthen rechnen:

Trimethylendicarbonsäuren	483,6 Cal.
Tetramethylendicarbonsäuren	642,5 „
Pentamethylendicarbonsäuren	776,0 „
Hexamethylendicarbonsäuren	929,0 „

Uebersicht.

Substanz	Zusammensetzung	Mol.-Gew.	Wärmewerth bei const. Dr. Cal.	Bildungswärme Cal.
Fumarsäure [1]	$C_4H_4O_4$	116	320,1	193,9
Fumarsäure-Dimethyl [2]	$C_6H_8O_4$	144	664,7	175,3
Maleïnsäure [3]	$C_4H_4O_4$	116	326,3	187,7
Bernsteinsäure [4]	$C_4H_6O_4$	118	356,8	226,2
Bernsteinsäure-Dimethyl [5]	$C_6H_{10}O_4$	146	703,6	205,4
$\alpha\alpha$-Trimethylendicarbonsäure	$C_5H_6O_4$	130	483,2	193,8
$\alpha\beta$-Trimethylendicarbonsäure	$C_5H_6O_4$	130	484,1	192,9
$\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure	$C_7H_6O_8$	218	483,0	382,0
$\alpha\alpha\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure-Tetramethyl	$C_{11}H_{14}O_8$	274	1170,4	346,6
Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	132	515,0	231,0
Methylendimalonsäure-Tetramethyl	$C_{11}H_{16}O_8$	276	1202,2	383,8
$\alpha\alpha$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	144	642,4	197,6
$\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	144	642,5	197,5
Adipinsäure [6]	$C_6H_{10}O_4$	146	668,9	240,1
$\alpha\beta$-Pentamethylendicarbonsäure	$C_7H_{10}O_4$	158	776,0	227,0
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	160	828,9	243,1
cis-Hexahydroterephtalsäure [7]	$C_8H_{12}O_4$	172	928,6	237,4
fum. Hexahydroterephtalsäure [8]	$C_8H_{12}O_4$	172	929,5	236,5
Korksäure	$C_8H_{14}O_4$	174	983,7	251,3
Camphersäure	$C_{10}H_{16}O_4$	200	1244,3	247,7

Homologie.

Nach ihren empirischen Formeln:

$C_4H_4O_4$, $C_5H_6O_4$, $C_6H_8O_4$, $C_7H_{10}O_4$, $C_8H_{12}O_4$

bilden diese Säuren eine homologe Reihe, deren einzelne Glieder sich in ihrem Wärmewerthe um 156,6 Cal. für jeden Zuwachs von CH_2 unterscheiden würden, wenn die thermischen Verhältnisse hier die gleichen wären, wie in der Essigsäure-Reihe u. s. w. Von der Fumarsäure ausgehend, würden folgende Werthe zu erwarten sein:

---

[1] Dies. Journ. [2] **40**, 216. [2] Das. S. 350. [3] Das. S. 217.
[4] Das. S. 207. [5] Das. S. 350. [6] Das. S. 210.
[7] Das. **43**, 2. [8] Das. S. 2.

$C_4H_4O_4$	320,1 Cal.
$C_5H_6O_4$	476,7 „
$C_6H_8O_4$	633,3 „
$C_7H_{10}O_4$	789,9 „
$C_8H_{12}O_4$	946,5 „

Von der Maleïnsäure ausgehend, würde der Wärmewerth der Homologen folgende Grösse haben:

$C_4H_4O_4$	326,3 Cal.
$C_5H_6O_4$	482,9 „
$C_6H_8O_4$	639,5 „
$C_7H_{10}O_4$	796,1 „
$C_8H_{12}O_4$	952,7 „

Vergleicht man hiermit die gefundenen Werthe, so ergiebt sich folgendes:

Fumarsäurereihe:

	Berechnet:	Gefunden:	Differenz:
$C_4H_4O_4$ . . .	320,1	320,1	—
$C_5H_6O_4$ . . .	476,7	483,6	+ 6,9 Cal.
$C_6H_8O_4$ . . .	633,3	642,5	+ 9,2 „
$C_7H_{10}O_4$ . . .	789,9	776,0	−13,9 „
$C_8H_{12}O_4$ . . .	946,5	929,0	−17,5 „

Maleïnsäurereihe:

$C_4H_4O_4$ . . .	326,3	326,3	—
$C_5H_6O_4$ . . .	482,9	483,6	+ 0,7 Cal.
$C_6H_8O_4$ . . .	639,5	642,5	+ 3,0 „
$C_7H_{10}O_4$ . . .	796,1	776,0	−20,1 „
$C_8H_{12}O_4$ . . .	952,7	929,0	−23,7 „

Die Polymethylendicarbonsäuren sind daher thermisch weder mit der Fumarsäure, noch mit der Maleïnsäure homolog. In beiden Fällen erfolgt beim Uebergange von den Dimethylendicarbonsäuren zu den Tri- und Tetramethylendicarbonsäuren eine Aufspeicherung von Energie, die von der Fumarsäure ausgehend sehr beträchtlich, von der Maleïnsäure ausgehend verhältnissmässig gering ist. Bei den Pentamethylendicarbonsäuren beginnend, findet ein vollständiger Umschlag statt. Der Energiegehalt der Penta- und Hexamethylendicarbonsäuren ist erheblich geringer als der der entsprechenden Homologen der Fumar- und der Maleïnsäure.

Sieht man von Nebenumständen ab, so ergiebt sich, dass zur Schliessung des Tetramethylenringes der grösste Energieaufwand erforderlich ist. Die Schliessung des Tri- und Dimethylenringes muss einen nahezu ebenso grossen Energieaufwand erfordern, während bei der Schliessung des Penta- und Hexamethylenringes weit weniger Energie aufgewandt wird. Umgekehrt gestalten sich die Verhältnisse bei der Lösung der Ringbindung.

Lösung des Dimethylenringes.

Wir lösen die Bindung der ringförmigen Gebilde in allen Fällen durch Anlagerung von H_2, wodurch der Ring gesprengt und in eine offene Kette verwandelt wird:

1.	Aethylen [1])	C_2H_4	333,3	37,1 Cal.
	Aethan [1])	C_2H_6	370,4	
2.	Propylen [1])	C_3H_6	492,7	36,5 Cal.
	Propan [1])	C_3H_8	529,2	
3.	Fumarsäure	$C_4H_4O_4$	320,1	36,7 Cal.
	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	
4.	Fumarsäure-Dimethyl	$C_6H_8O_4$	664,7	38,9 Cal.
	Bernsteinsäure-Dimethyl	$C_6H_{10}O_4$	703,6	
5.	Maleïnsäure	$C_4H_4O_4$	326,3	30,5 Cal.
	Bernsteinsäure	$C_4H_6O_4$	356,8	

Der thermische Ausdruck für diese Processe würde sein:

1. $C_2H_4 + H_2 = C_2H_6$ . . . +31,9 Cal.
2. $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ . . . +32,5 „
3. $C_4H_4O_4 + H_2 = C_4H_6O_4$ . . +32,3 „
4. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +30,1 „
5. $C_4H_4O_4 + H_2 = C_4H_6O_4$ . . +38,5 „

Lösung des Trimethylenringes.

1.	Trimethylen [1])	C_3H_6	499,4	29,8 Cal.
	Propan [1])	C_3H_8	529,2	
2.	$\alpha\beta$-Trimethylendicarbonsäure .	$C_5H_6O_4$	484,1	30,9 Cal.
	Glutarsäure	$C_5H_8O_4$	515,0	

[1]) Nach Thomsen.

3. $\alpha\alpha$-Trimethylendicarbonsäure	$C_5H_6O_4$	483,2	32,1 Cal.
Dimethylmalonsäure [1])	$C_5H_8O_4$	515,3	
4. $\alpha\alpha$-Trimethylendicarbonsäure	$C_5H_6O_4$	483,2	34,7 Cal.
Aethylmalonsäure [2])	$C_5H_8O_4$	517,9	
5. $\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure-Tetramethyl	$C_{11}H_{14}O_8$	1170,4	31,8 Cal.
Methylendimalonsäure - Tetramethyl	$C_{11}H_{16}O_8$	1202,2	

Oder:

1. $C_3H_6 + H_2 = C_3H_8$ . . +39,2 Cal.
2. $C_5H_6O_4 + H_2 = C_5H_8O_4$. +38,1 „
3. $C_5H_6O_4 + H_2 = C_5H_8O_4$. +36,9 „
4. $C_5H_6O_4 + H_2 = C_5H_8O_4$. +34,3 „
5. $C_{11}H_{14}O_8 + H_2 = C_{11}H_{16}O_8$. +37,2 „

Lösung des Tetramethylenringes.

Je nach der Stelle, an welcher die Wasserstoffatome sich anlagern, sind mehrfache Lösungen des Ringes möglich.

1. $\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,5	26,4 Cal.
Adipinsäure	$C_6H_{10}O_4$	668,9	
2. $\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,5	28,3 Cal.
Methylglutarsäure	$C_6H_{10}O_4$	670,8	
3. $\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,5	28,5 Cal.
Sym. Dimethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,0	
4. $\alpha\beta$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,5	29,4 Cal.
Aethylbernsteinsäure	$C_6H_{10}O_4$	671,9	
5. $\alpha\alpha$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,4	29,6 Cal.
Methyl-Aethyl-Malonsäure	$C_6H_{10}O_4$	672,0	
6. $\alpha\alpha$-Tetramethylendicarbonsäure	$C_6H_8O_4$	642,4	32,6 Cal.
Propylmalonsäure	$C_6H_{10}O_4$	675,0	

Oder:

1. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +42,6 Cal.
2. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +40,7 „
3. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +40,5 „
4. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +39,6 „
5. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +39,4 „
6. $C_6H_8O_4 + H_2 = C_6H_{10}O_4$ . . +36,4 „

Lösung des Pentamethylenringes.

α-β-Pentamethylendicarbonsäure	$C_7H_{10}O_4$	776,0	52,9 Cal.
Pimelinsäure	$C_7H_{12}O_4$	828,9	

Oder:

$C_7H_{10}O_4 + H_2 = C_7H_{12}O_4$ . . . +16,1 Cal.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **40**, 208. [2]) Das. S. 209.

Lösung des Hexamethylenringes.

1.	cis-Hexahydroterephtalsäure . . .	$C_8H_{12}O_4$ . .	928,6	55,1 Cal.
	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ . .	983,7	
2.	fum. Hexahydroterephtalsäure . .	$C_8H_{12}O_4$ . .	929,5	54,2 Cal.
	Korksäure	$C_8H_{14}O_4$ . .	983,7	

Oder:

1. $C_8H_{12}O_4 + H_2 = C_8H_{14}O_4$ . . +13,9 Cal.
2. $C_8H_{12}O_4 + H_2 = C_8H_{14}O_4$ . . +14,8 „

Durch die Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff erfolgt daher ein mittlerer Zuwachs des Wärmewerthes:

im Dimethylenringe um	35,9	Cal.
im Trimethylenringe um	31,9	„
im Tetramethylenringe um	29,1	„
im Pentamethylenringe um	52,9	„
im Hexamethylenringe um	54,7	„

Dagegen erleidet das Anfangssystem durch Anlagerung von 2 Atomen Wasserstoff einen mittleren Energieverlust:

im Dimethylenringe von	33,1	Cal.
im Trimethylenringe von	37,1	„
im Tetramethylenringe von	39,9	„
im Pentamethylenringe von	16,1	„
im Hexamethylenringe von	14,3	„

Diese Zahlen bestätigen daher im vollsten Maasse das oben bei der Homologie Gesagte. Hierzu muss aber bemerkt werden, dass die Zahlen, soweit sie sich auf Körper mit Aethylenbindungen beziehen, nur für die hier in Betracht kommenden Verbindungen Gültigkeit haben, da der thermische Werth dieser Bindung erhebliche Verschiedenheiten zeigen kann. Wir haben schon bei den hier berücksichtigten Verbindungen für den Wärmezuwachs Schwankungen von 30,5 bis 38,9 Cal. Für den mit der Lösung je einer Aethylenbindung verbundenen Uebergang von Dihydrobenzolverbindungen zu den Tetrahydrobenzolverbindungen und der Tetrahydrobenzolverbindungen zu den Hexahydrobenzolverbindungen haben wir früher[1]) einen mittleren Wärmezuwachs von 45,3 Cal. nachgewiesen und ähnliche Werthe werden sich in späteren Mittheilungen finden.

Dagegen ist die bei der Lösung des Hexamethylenringes sich vollziehende Wärmetönung eine sehr allgemeine. Wir

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 16.

haben sie früher in gleicher Höhe gefunden bei der Spaltung der zweibasischen Säuren in 2 Mol. einbasischer Säuren[1]), beim Uebergange von Ketonen und Aldehyden in Alkohole[2]), kurz, überall, wo nicht durch besondere Spannungsverhältnisse grössere Energiemengen in den betreffenden Molekülen vorhanden sind, wird der Wärmewerth der Verbindung durch Anlagerung eines Wasserstoffmoleküles um 54 bis 55 Cal. erhöht.

Wärmetönung beim Eintritt von Carboxylgruppen.

Zum Vergleiche haben wir hier die $\alpha\beta$-Trimethylendicarbonsäure und die $\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure:

$$\left.\begin{array}{ll} C_5H_6O_4 & \ldots\ldots\ldots\ 484{,}1 \\ C_7H_6O_8 & \ldots\ldots\ldots\ 483{,}0 \end{array}\right\} 1{,}1 \text{ Cal.}$$

Die Differenz beider ist sehr gering. Durch den Eintritt von zwei Carboxylgruppen an Stelle von zwei Wasserstoffatomen wird der Wärmewerth um 1,1 Cal. verringert. Aehnliche geringe, und meist in gleichem Sinne verlaufende Wärmetönungen sind von uns bereits mehrfach nachgewiesen worden. Vergl. Abhdlg. XVIII[3]), XIX[4]), XXI.[5])

Wärmetönung bei der Aetherbildung.

Ausser dem Fumarsäure-Methyläther, dessen Bildung bereits früher besprochen ist (Abhdlg. XX), haben wir hier zum Vergleiche die $\alpha\alpha$-$\beta\beta$-Trimethylentetracarbonsäure und deren Tetramethyläther. Dessen Bildungswärme ist:

$$\underset{483{,}0}{C_7H_6O_8} + 4\underset{170{,}6\times 4}{CH_4O} = \underset{1170{,}4.}{C_{11}H_{14}O_8} + 4H_2O \quad \ldots \quad -5{,}0 \text{ Cal.}$$

Der Bildungsprocess verläuft daher endotherm, wie bei den meisten Aethern, vergl. Abhdlg. XX[6]), während die Bildung der Glyceride ein exothermer Vorgang ist. Vergl. Abhdlg. XXII.[7])

Zur Constitution der Camphersäure.

Es giebt wohl keine organische Verbindung über deren Constitution so viele, und zum Theil weit auseinander gehende Anschauungen ausgesprochen sind, wie dieses bei der Camphersäure der Fall ist.

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 15. [2]) Das. **45**, 344. [3]) Das. **40**, 147.
[4]) Das. S. 222. [5]) Das. **42**, 248. [6]) Das. **40**, 354. [7]) Das. **42**, 376.

Nach Kekulé bildet die Camphersäure eine offene Kette mit einer Aethylenbindung.

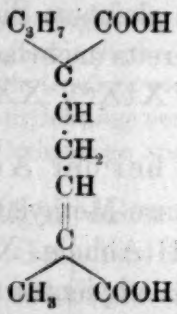
Nach Ballo-Brühl ist sie ein Derivat der Tetramethylendicarbonsäure.

Nach Friedel ist sie eine Ketooxycarbonsäure.

Nach Kachler, Wreden, Armstrong, Oddo ist sie ein Derivat eines Hexamethylenringes.

Die Richtigkeit jeder dieser Anschauungen lässt sich auf Grund thermo-chemischer Reactionen prüfen, insofern als sich der Wärmewerth ermitteln lässt, welcher einer Verbindung von der angenommenen Zusammensetzung zukommen würde, und es wird diejenige Formel, welche, neben ausreichender chemischer Begründung, in dem daraus abgeleiteten Wärmewerthe am meisten mit dem direct ermittelten Wärmewerthe übereinstimmt, die meiste Wahrscheinlichkeit für sich haben.

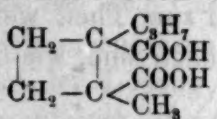
1. Camphersäure nach Kekulé:



Hiernach ist die Camphersäure eine Methyl-Propyl-Hydromuconsäure und unterscheidet sich daher von dieser um $4CH_2$. Der Werth für CH_2 ist übereinstimmend in den Säuren 156,6 Cal. Es würde demnach dieser Säure folgender Wärmewerth zukommen:

Hydromuconsäure $C_6H_8O_4$ . . .	629,3 Cal.
$+ 4CH_2$ . . .	626,4 „
Kekulé's Camphersäure . . .	1255,7 Cal.

2. Camphersäure nach Ballo-Brühl.

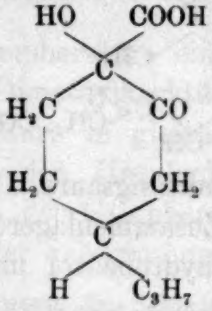


Die Camphersäure ist nach dieser Formel eine Methyl-Propyl-Tetramethylendicarbonsäure und steht daher zu letzterer

Säure im gleichen Verhältniss wie Kekulé's Camphersäure zur Hydromuconsäure. Es ist:

Tetramethylendicarbonsäure $C_8H_8O_4$	642,5 Cal.
$+ 4CH_2$	626,4 „
Ballo-Brühl's Camphersäure . .	1268,9 Cal.

3. Camphersäure nach Friedel.



Hiernach ist Camphersäure eine Keto-Propyl-Pentan-Oxycarbonsäure.

Propylpentan C_8H_{18} ist Hexan $C_6H_{14} + 2CH_2$ oder

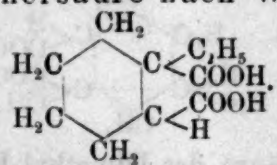
Hexan C_6H_{14}	991,2 Cal.
$+ 2CH_2$	313,2 „
Propylpentan C_8H_{18} .	1304.4 Cal.

Zur Umbildung des flüssigen Propylpentanes in Oxycarbonsäure muss die gleiche Wärmetönung eintreten, wie beim Uebergange von flüssigem Benzol zur Salicylsäure. Diese beträgt . . . . . −50,3 Cal.

Es bleiben nun noch zwei Wasserstoffatome durch Carbonyl zu ersetzen. Die hiermit verbundene Wärmetönung entspricht dem Uebergange von 2 Mol. festem Benzol in Benzophenon (Abhdlg. XV[1]), ihr Werth ist . . . . . + 3,0 Cal.

Darnach ist	1304,4 Cal.
	−50,3 „
	3,0 „
Friedel's Camphersäure .	1257,1 Cal.

4. Camphersäure nach Wreden.

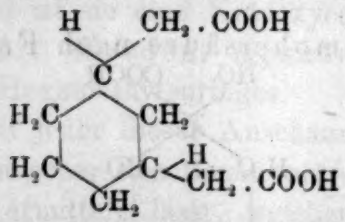


Aethylhexahydro-Ortho-Phtalsäure. Diese Säure unterscheidet sich von den Hexahydrophtalsäuren um $2CH_2$.

[1]) Dies. Journ. [2] **36**, 361.

Es ist der Wärmewerth der Hexahydro-Phtalsäuren $C_8H_{12}O_4$	929,0	Cal.
$+ 2CH_2$	313,2	„
Camphersäure nach Wreden	1242,2	Cal.

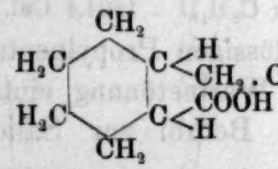
5. Camphersäure nach Oddo.



Hexahydro-Phenylendiessigsäure. Die Bildung dieser Säure ist abzuleiten aus der Zusammenlagerung von 2 Mol. Essigsäure mit 1 Mol. Hexahydrobenzol unter Austritt von $2H_2$.

Wärmewerth von 1 Mol. Hexahydrobenzol	939,1	Cal.
„ „ 2 „ Essigsäure	412,4	„
Wärmetönung beim Austritt von $2H_2 = 54,8 . 2$	−109,6	„
Camphersäure nach Oddo	1241,9	Cal.

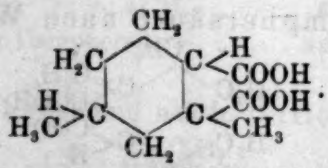
6. Camphersäure nach Kachler.



Carboxylirte Hexahydro-Hydrozimmtsäure.

Der Wärmewerth der Hydrozimmtsäure ist	1085,5	Cal.
Die Lösung der Bindungen im Benzolringe durch Anlagerung von $3H_2$ beträgt 68,7 + 45,3 + 45,3 Cal. (Abhdlg. XXIII[1])	159,3	„
Differenz von Benzoësäure und Orthophtalsäure . . .	−0,1	„
Kachler's Camphersäure	1244,7	Cal.

7. Camphersäure nach Armstrong.



Orthodicarbonsäure des Dimethyl-Hexahydrobenzols. Der Wärmewerth des Dimethyl-Hexahydrobenzols ist:

---

[1]) Dies. Journ. [2] **43**, 16.

Hexahydrobenzol	939,1 Cal.
$+2CH_2$	313,2 „
Dimethyl-Hexahydrobenzol	1252,3 Cal.
Dazu kommt die Wärmetönung, welche dem Uebergange vom flüssigen Benzol zur Orthophtalsäure entspricht, im Betrage von	−8,2 „
Camphersäure nach Armstrong	1244,1 Cal.

8. Enthält die Camphersäure einen Hexamethylenring, so muss dieselbe zu einer Dimethylkorksäure oder einer sonstigen Isomeren der Sebacinsäure in gleichem Verhältnisse stehen, wie die Korksäure zu den Hexahydrophtalsäuren, oder es muss der Wärmewerth der Camphersäure um 54,8 Cal. niedriger liegen, als der der Sebacinsäure.

Es ist der Wärmewerth der Sebacinsäure	1296,8 Cal.
	−54,8 „
Camphersäure	1242,0 Cal.

Wir haben demnach berechnet:

Nach 1	1255,7 Cal.
2	1268,9 „
3	1257,1 „
4	1242,2 „
5	1241,9 „
6	1244,7 „
7	1244,1 „
8	1242,0 „
Gefunden	**1244,3** „.

Die Uebereinstimmung der auf ganz verschiedenen Wegen gewonnenen Werthe 4 bis 8 unter sich und mit dem direct ermittelten Befunde weiset unzweifelhaft der Camphersäure ihren Platz unter den Derivaten des Hexamethylens an.

Leipzig, im April 1892.

Ueber ein Condensationsprodukt von Benzaldehyd und Cyanessigsäureäther: α-Cyanzimmtsäureäther;

von

J. T. Carrick.

(Mittheilung aus dem Laboratorium von E. von Meyer.)

Zahlreiche Versuche sind angestellt worden, um Säuren sowie Ester derselben mit Aldehyden zu condensiren. Besonders die von Perkin[1]) ausgeführte Synthese der Zimmtsäure durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron gab zu den wichtigsten Versuchen in ähnlicher Richtung Veranlassung.

Nach verschiedenen Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern[2]) beruht diese Reaction bekanntlich auf der Vereinigung eines Aldehydes mit dem Natriumsalz einer Carbonsäure und auf nachheriger Abspaltung eines Mol. Wasser; als Condensationsmittel wirken die Anhydride von organischen Säuren.

In anderen Fällen sind als wasserentziehende Mittel Eisessig, sowie essigsaures Natrium zur Anwendung gelangt. — Bei der nachfolgend untersuchten Reaction vermag Natriumäthylat in geringer Menge die Condensation von Cyanessigäther und Benzaldehyd zu bewirken, ähnlich, wie dies bei der Condensation von Acetophenon[3]), resp. Benzylcyanid[4]) mit Benzaldehyd beobachtet worden ist.

Auf Veranlassung von Herrn Professor von Meyer habe ich versucht, Benzaldehyd und Cyanessigäther zu condensiren in der Absicht, α-Cyanzimmtsäureäther zu gewinnen und weiter die noch unbekannte Cyanzimmtsäure kennen zu lernen.

Die Condensation beider Agentien vollzieht sich am besten bei Gegenwart von sehr geringen Mengen Natriumäthylat in alkoholischer Lösung. Ueberlässt man eine solche

[1]) Ber. 1877, S. 789.
[2]) Ann. Chem. 227, 48; 216, 115; 227, 53, 61.
[3]) Claisen, Ber. 20, 657.
[4]) V. Meyer, das. 21, 355.

die nur 0,02 Grm. Natrium (als Aethylat) auf je 5 Grm. Benzaldehyd und Cyanessigäther enthält, 24 Stunden lang sich selbst, so scheiden sich nach einiger Zeit prachtvolle Krystalle ab, die bei 50° schmelzen und die erwartete Elementarzusammensetzung $C_{12}H_{11}NO_2$ besitzen[1]).

0,1400 Grm. gaben 8,6 Ccm. = 7,37% N bei 10° und 762 Mm. B.
0,4401 Grm. gaben 1,1493 Grm. CO_2 = 71,22% C und 0,2178 Grm. H_2O = 5,5% H.

Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
C	71,64	71,19 %
H	5,47	5,5 „
N	7,0	7,37 „

Die Entstehung dieser Verbindung ergibt sich aus der Gleichung:

$$C_6H_5.CHO + H_2C\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} = C_6H_5.CH=C\begin{matrix}CN\\CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O.$$

Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren von der Menge des gebrauchten Natriumäthylats abhängig. Wenn man mehr als 0,100 Grm. Natrium auf je 5 Grm. Benzaldehyd und Cyanessigäther braucht, so wird dieselbe mit Zunahme des Natriumäthylats immer schlechter. Bei Anwendung der äquivalenten Menge Natrium bekommt man nichts. Die Ausbeute scheint auch von der Zimmertemperatur abhängig zu sein; im Sommer ist sie kleiner als im Winter, trotz schliesslichen Abkühlens mit Eis- und Kochsalzgemisch.

Die grösste erhaltene Ausbeute betrug 80% der berechneten und ich bekam sie, als der Versuch bei sehr niedriger Zimmertemperatur angestellt wurde. Gewöhnlich macht sie 50% der berechneten Menge aus. Mit grossen Mengen der Componenten zu arbeiten ist ungünstig. Wenn man mehr als 10 Grm. Benzaldehyd und 10 Grm. Cyanessigäther anwendet, so gewinnt man immer weniger als mit kleineren Mengen.

Beim Eindampfen der Mutterlauge nach dem Ausfrieren scheiden sich kleine Mengen Esters und gleichzeitig ein hell-

[1]) Eine kurze Mittheilung über diesen Körper und einige Umwandlungen desselben habe ich vor 1½ Jahr veröffentlicht (dies. Journ. [2] 42, 159).

gelbes Oel aus. Dieses Oel riecht nach Benzaldehyd, wird aber nach wiederholtem Auswaschen mit 50procentigem Alkohol, worin es ziemlich unlöslich ist, davon befreit. Beim Trocknen dieses bittermandelölfreien Oeles an der Luft oder im Exsiccator geht es langsam in den festen Ester über.

Die Frage nach der Constitution dieses Oeles werde ich weiter unten berühren.

Darstellung des Esters mittelst Essigsäureanhydrid.

Um einen weiteren synthetischen Beweis für die Constitution des Esters zu bekommen, wurde versucht, denselben durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzaldehyd und Cyanessigester darzustellen.

5 Grm. Benzaldehyd und 5 Grm. Cyanessigäther wurden mit 20 Grm. Essigsäureanhydrid in einem zugeschmolzenen Rohre auf 150°—160° erhitzt. Das Essigsäureanhydrid wurde dann auf dem Wasserbade mit Alkohol verdampft und der Schmelzpunkt der sehr geringen Menge zurückbleibender Krystalle bestimmt. Derselbe wurde bei 50° gefunden: es lag also der erwartete Ester vor. Die Ausbeute war jedoch sehr klein, was zum Theil durch die Fähigkeit des Esters, sich mit Alkoholdämpfen zu verflüchtigen, sehr leicht erklärlich ist.

Eigenschaften des Esters. Der α-Cyanzimmtsäureester schmilzt bei 50° und siedet unter Zersetzung gegen 360°. Die Zersetzungsprodukte beim Sieden des Esters sind sehr complicirt; sie besitzen einen äusserst widerwärtigen Geruch. Sie werden zum Theil sofort fest, zum Theil erst nach langem Stehen. Die festgewordenen Theile schmelzen bei 50°, sind also unveränderter Ester. Die öligen Zersetzungsprodukte wurden nicht weiter untersucht. Benzaldehyd war, soweit ich dies nachweisen konnte, nicht darin enthalten.

Der Ester wird von heissem Alkohol sehr leicht, von Alkohol bei Zimmertemperatur in 8—9 Theilen, von Alkohol unter 0° sehr wenig gelöst. Von Wasser wird der Ester gar nicht, von Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig leicht gelöst. Mit Alkoholdämpfen ist er leicht flüchtig. Beim Eindampfen von 100 Ccm. Alkohol, die 4 Grm. des Esters gelöst enthielten, blieben ungefähr 2 Grm. zurück. Ebenso ist er mit

Wasserdämpfen flüchtig und wurde daher beim Destilliren mit Wasser in einer Reihe von vorgelegten Flaschen gefunden, wo immer sich Wasser verdichtet hatte.

Chemisches Verhalten des Esters. Die Beständigkeit des Esters gegen Reagentien ist sehr verschieden. Mit ganz schwachen wässrigen Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron behandelt, wird er schon bei Zimmertemperatur in seine Componenten, Benzaldehyd und Cyanessigäther, zerlegt. Gegen heisses Wasser ist er sehr beständig und er lässt sich Tage lang damit kochen, ohne sich zu verändern. Eben solche Beständigkeit zeigt er gegen Säuren. So löst er sich in englischer Schwefelsäure ohne Zersetzung und wird durch Wasser ohne Verlust daraus gefällt. In kalter concentrirter Salzsäure bleibt er trotz mehrwöchentlichen Stehens unzersetzt.

4 Grm. des Esters mit 20 Ccm. concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenem Rohre 10 Stunden lang auf 150° erhitzt, lieferten CO_2 und Benzaldehyd. Die unverdünnte saure Lösung blieb nach langem Stehen klar und gab, neutralisirt, mit Eisenchlorid eine braune Fällung. Beim Kochen eines Theiles mit Kalilauge wurde reichlich Ammoniak entwickelt. Der Ester war also zuerst in den Benzalmalonsäureester von Claisen und Crismer übergegangen und, genau wie diese Forscher nachgewiesen haben, in Malonsäure (schliesslich Essigsäure), CO_2 und Benzaldehyd zerlegt. 2 Grm. des Esters wurden mit Eisessig am Rückflusskühler 3 Tage lang gekocht. Der mit Wasser ausgeschiedene Niederschlag war das unveränderte Ausgangsmaterial. Im zugeschmolzenen Rohre mit Eisessig und Essigsäureanhydrid auf 155° erhitzt, bleibt der Ester ebenfalls unverändert. 10 Grm. des Esters wurden in 9 Grm. englischer Schwefelsäure und 5 Grm. Essigsäureanhydrid 10 Stunden lang auf 150°—160° erhitzt. Beim Oeffnen des Rohres zeigte sich eine geringe Menge CO_2. Der Inhalt, der mit Wasser ausgefällt wurde, war ein wenig braun gefärbt, schmolz aber nach einfachem Abfiltriren und Auspressen gegen 50°, war also unveränderter Ester.

Um die freie α-Cyanzimmtsäure zu gewinnen, wurden 20 Grm. des Esters in einem Strom von Salzsäuregas 12 Stunden lang auf 80°—90° erhitzt. Jedoch trat auch hier keine Veränderung ein. Ueber 90° erhitzt, zersetzte er sich all-

mählich unter Entwickelung von widerwärtig riechenden Dämpfen. Aus dem Rückstande war nur wieder Ester zu gewinnen. Alle Versuche, aus diesem durch Säuren die α-Cyanzimmtsäure zu gewinnen, sind misslungen.

Einwirkung wässriger Basen auf den Ester.

Um die Natur der schon erwähnten Spaltung des Esters mit wässrigen Alkalien zu bestimmen, wurden 5 Grm. desselben mit überschüssiger, wässeriger $Ba(OH)_2$-Lösung in einem mit Steigrohr versehenen Fläschchen 4 Stunden lang gekocht. Sobald das Kochen anfing, zeigte sich Benzaldehyd in grossen Tropfen im Steigrohr. Zu Anfang der Reaction war kein Ammoniak zu bemerken, wenige Minuten aber nach dem Beginne des Siedens wurde es reichlich abgegeben. Aus der klaren Flüssigkeit, die sich in dem Fläschchen nach Beendigung der Reaction befand, wurde Malonsäure durch Eindampfen, Ansäuern und Ausziehen mit Aether nachgewiesen (Schmp. 132°, Krystallform, Reactionen mit Ag-, Fe-, Pb-, Cu-Salzlösungen). Die erste Einwirkung des $Ba(OH)_2$ besteht also in der Spaltung des Esters in Benzaldehyd und Cyanessigäther; darauf wird der letztere in bekannter Weise verseift. Die Reaction ist eine sehr rapide, da wenige Minuten nach Beginn des Siedens die ganze Masse des Esters aufgelöst ist und durch Säuren nicht wieder ausgefällt wird. — 7 Grm. des Esters, mit $5^1/_2$ Grm. NaOH im geschlossenen Rohre 10 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt, ergaben ein Reactionsprodukt, in dem Ammoniak, Benzoësäure (Schmp. 121°) und Malonsäure, resp. Essigsäure nachgewiesen wurden.

Nach diesen zwei Versuchen war die Natur der Spaltung des Esters durch Alkalien aufgeklärt. Er wird demnach zuerst in Benzaldehyd und Cyanessigester gespalten; ersterer geht dann in Benzoësäure (und Benzylalkohol) über, letzterer in Malonsäure unter NH_3-Entwickelung und schliesslich in Essigsäure unter CO_2-Abspaltung.

Verhalten gegen Brom. Zur Untersuchung der Additionsfähigkeit des Esters gegen Brom wurden 3 Grm. Ester, in Chloroform gelöst, mit 2 Grm. Brom versetzt und 2 Wochen lang stehen gelassen. Nach dem Eindunsten des Chloroforms

und Auswaschen des Rückstandes mit Wasser blieb nur der unveränderte Ester zurück.

Der Ester wurde dann direct in Brom aufgelöst und nach längerem Stehen mit Wasser ausgefällt, blieb aber auch hierbei unverändert.

Verhalten gegen Wasserstoff. 10 Grm. des Esters wurden 2 Tage lang mit überschüssigem Zinkstaub in Eisessig in einer mit Rückflusskühler versehenen Flasche gekocht. Der ursprüngliche Ester, der mit Wasser aus der abfiltrirten Flüssigkeit ausgefällt wurde, liess sich auch hierbei ohne wesentlichen Verlust wiedergewinnen. Ebenso blieb er, mit Natriumamalgam (2%) in Eisessig behandelt, unverändert.

Molekulargewichtsbestimmung des Esters.

Dieselbe wurde nach der Methode von Raoult und Beckmann ausgeführt.

0,6478 Grm. des Esters in 14,00 Grm. Eisessig gaben eine Depression von 0,880°. Daraus ergiebt sich nach der Formel $\frac{T.G}{D.L}$ (wo T = 39) M = 204.

0,8950 Grm. gaben in 14,00 Grm. Eisessig eine Depression von 1,1800°, entsprechend M = 213.

0,7105 Grm. gaben in 15,81 Grm. Benzol eine Depression von 1,13°, entsprechend M = 195 gemäss der Formel $\frac{T.G}{D.L}$ (wo T = 49).

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:		Gefunden:
M	201	mittleres M	206.

Diese Zahlen stimmen also mit der Zusammensetzung eines einfachen Abkömmlings der Zimmtsäure und nicht mit der einer polymerisirten Verbindung überein.

Verseifung des Esters: α-Cyanzimmtsäure und Salze.

Da die Verseifung des Esters mittelst wässriger Säuren und Alkalien nicht auszuführen war, so wurde eine normale alkoholische Kalilösung benutzt. Bei Anwendung stärkerer Lösungen blieben die Versuche erfolglos. Zu der äquivalenten Menge der normalen Lösung wurden also 10 Grm. des Esters hinzugefügt. Er wurde sofort von der Lösung aufgenommen unter Bildung einer hellgelben Flüssigkeit, die allmählich roth wurde und nach wenigen Minuten eine grosse Menge eines Kalisalzes ausschied. Die directe Ausbeute betrug 5 Grm.

Aus der Mutterlauge konnten nach einigen Tagen noch weitere 4 Grm. gewonnen werden. Das so erhaltene Kaliumsalz wurde abfiltrirt, mit Alkohol gut ausgewaschen und abgepresst. Eine Kaliumbestimmung ergab 19,96% K gegen 19,0% K theoretisch. Der Ueberschuss an Kalium ist nicht überraschend, da das Salz nicht leicht von alkoholischem Kali zu befreien ist. Beim Trocknen an der Luft wird es schon bei Zimmertemperatur sehr rasch braun und beginnt nach Benzaldehyd zu riechen. Infolge der zweifellos eingetretenen Zersetzung wurde eine zweite Kaliumbestimmung unterlassen.

α-Cyanzimmtsaures Silber. Aus der wässrigen Lösung des *α*-cyanzimmtsauren Kaliums wurde mit $AgNO_3$ in der Kälte das Silbersalz getällt.

Bei der Analyse gaben 0,2192 Grm. Silbersalz 0,0836 Grm. Ag = 38,14 %.

	Berechnet für $C_{10}H_6AgNO_2$:	Gefunden:
Ag	38,57	38,14 %.

α-Cyanzimmtsäure.

Zur Gewinnung der freien Säure wurde das Kaliumsalz in Wasser von 60°—70° gelöst und nach dem Erkalten mit Essigsäure versetzt. In wenigen Secunden schied sich ein reichlicher Niederschlag von schneeweissen Krystallen aus. Dieselben erwiesen sich ganz unlöslich in Aether, der nach kräftigem Durchschütteln nur eine geringe Menge einer bei 178° schmelzenden Verbindung aufnahm. In Wasser dagegen war die krystallinische Fällung ziemlich löslich. Abfiltrirt und ausgepresst schmolz die Verbindung unter Zersetzung gegen 240°. Nach dem Eindampfen der wässrigen Mutterlauge auf dem Wasserbade bekam ich den Rest der gleichen Verbindung, schneeweiss in langen Nadeln auskrystallisirt, fast vollkommen rein. Die gewonnene Menge betrug 2—3 Grm. Weder in wässriger noch in verdünnter alkoholischer Lösung giebt diese bei 240° schmelzende Verbindung mit $AgNO_3$ eine Fällung. In absolutem Alkohol ist sie sehr schwer löslich. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser, wobei $^2/_3$ der Substanz in Lösung bleiben, war die Verbindung zweifellos einheitlich und analysenrein.

0,2168 Grm. gaben 13,8 Ccm. = 7,36% N bei 14° und 748 Mm. B.

0,1802 Grm. gaben 0,4074 Grm. CO_2 = 61,1 % C und 0,0582 Grm. H_2O = 3,59 % H.

Die gefundenen Zahlen stimmen gar nicht mit denen der α-Cyanzimmtsäure $C_{10}H_7NO_2$ (berechnet C = 69,37, H = 4,08, N = 8,09), aber sehr gut mit denen ihres sauren Kaliumsalzes überein.

	Berechnet für $C_{20} - \frac{C}{2}$ (als K_2CO_3 zurückbleibend) $-H_{13}KN_2O_4$:	Gefunden:
C	60,94	61,1 %
H	3,4	3,59 „
N	7,3	7,36 „

Im Schiffchen blieb eine kleine Menge von Krystallen, die, mit Wasser angefeuchtet, stark alkalisch reagirten.

Die Verbindung wurde nun in warmem Wasser gelöst und mit Salzsäure versetzt. Sofort entstand ein Niederschlag der schon erwähnten bei 178° schmelzenden Verbindung, die, wie sich aus der Analyse ergab, die gesuchte α-Cyanzimmtsäure war.

0,2580 Grm. gaben 0,6582 Grm. CO_2 = 69,58 % C und 0,1020 Grm. H_2O = 4,4 % H.

0,2052 Grm. gaben 0,5230 Grm. CO_2 = 69,51 % C und 0,0755 Grm. H_2O = 4,1 % H.

0,1728 Grm. gaben 0,4402 Grm. CO_2 = 69,5 % C und 0,00656 Grm. H_2O = 4,2 % H.

0,2080 Grm. gaben 14,1 Ccm. = 7,96 % N bei 10° und 746 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_7NO_2$:	Gefunden:		
C	69,37	69,58	69,51	69,5 %
H	4,08	4,4	4,1	4,2 „
N	8,09	7,96 %	—	—

Die Thatsache, dass diese Säure sowohl ein neutrales als ein saures Kaliumsalz bildet, legt die Frage nahe, ob sie aus einem einfachen oder doppelten Molekül besteht. Die Molekulargewichtsbestimmung ergab folgendes:

0,4270 Grm. der Säure gaben in 13,4013 Grm. Eisessig eine Depression D = 0,675°. Nach der Formel $\frac{T \cdot G}{D \cdot L}$ ergiebt sich M = 162, berechnet für $C_{10}H_7NO_2$ ist M = 173.

Das saure Kaliumsalz der polymerisirten Säure ist also bloss ein Uebergangsprodukt bei der Darstellung der gewöhnlichen, einfachen Säure. Dass das polymerisirte Molekül ziem-

lich stabil war, wurde durch die Fähigkeit, ohne Zersetzung in kalter, verdünnter Salzsäure oder warmer Essigsäure zu existiren, und durch die Darstellung eines Silberkaliumsalzes bewiesen.

Da das saure Kaliumsalz in wässriger Lösung kein Silbersalz giebt, wurde der Versuch, das vermuthete Silber-Kaliumsalz darzustellen, in absolutem Alkohol angestellt. 0,6166 Grm. des sauren Kaliumsalzes wurden in 5—600 Ccm. absoluten Alkohols durch mehrstündiges Kochen aufgelöst und mit 0,1 Grm. Silber als Silbernitrat versetzt. Sofort fiel ein Niederschlag, der sich nach längerem Stehen nicht vermehrte. Selbst auf weiteren Zusatz von 0,1 Grm. Ag als $AgNO_3$ trat keine Fällung mehr ein. Nach viertägigem Stehen wurde das so gewonnene Salz auf ein gewogenes Filterchen gebracht und gewogen. Es ergaben sich 0,0940 Grm., also noch nicht einmal die Hälfte des angewandten Silbers und nur 10% der berechneten Ausbeute.

Die Analyse von 0,0940 Grm. gab 0,0280 Grm. AgCl = 22,34 % Ag und 0,0129 Grm. K_2SO_4 = 6,51 % K.

	Berechnet für $C_{20}H_{12}KAgN_2O_4$:	Gefunden:
Ag	22,0	22,34 %
K	7,9	6,51 „

Die Verbindung bestand durchweg aus langen, seidenglänzenden Nadeln, während das Silbersalz der α-Cyanzimmtsäure amorph ist. Nur durch die Existenz der Verbindung in wässriger Lösung liess sich erklären, dass aus einer wässrigen Lösung des sauren Kaliumsalzes kein Silbersalz gefällt wird.

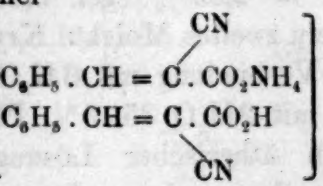
Aehnlich wie das Kaliumsalz verhält sich das Ammonsalz der α-Cyanzimmtsäure. Versetzt man eine ätherische Lösung der letzteren mit alkoholischem Ammoniak, so erhält man sofort das neutrale Ammonsalz in quantitativer Ausbeute.

Eine Stickstoffbestimmung von 0,3256 Grm. gab 40,4 Ccm. = 14,5 % N bei 15° und 760 Mm. B.

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_2O_2$:	Gefunden:
N	14,7	14,5 %.

Versetzt man die unter 0° abgekühlte wässrige Lösung dieses Salzes mit verdünnter Essigsäure, so entsteht neben einer kleinen Menge Säure 70%—80% der berechneten Menge

des sauren Ammonsalzes. Dieses lässt sich, nach Abfiltriren der ausgefällten Säure, durch Eindampfen der essigsauren Lösung auf dem Wasserbade gewinnen. Es schmilzt unter Zersetzung bei 210°. Die Stickstoffbestimmung ergab eine mit der für die Formel



berechneten gut übereinstimmende Zahl. Mit Salzsäure geht das Salz sofort in die freie Säure über.

Mit $BaCl_2$-Lösung erhält man daraus das neutrale Baryumsalz.

0,0918 Grm. des letzteren gaben, 3—4 Stunden bei 105° getrocknet, 0,0403 Grm. $BaSO_4$ = 30,5 % Ba, theoretisch 28,5 %. — 0,3090 Grm. Baryumsalz, aus neutralem Ammonsalz dargestellt und nur 30 Minuten lang bei 105° getrocknet, gaben 0,1125 Grm. $BaCO_3$ = 28,0 % Ba, theoretisch 28,5 %.

Beim Trocknen obiger Menge des Salzes wurden 0,0315 Grm. H_2O abgegeben, was einem Krystallwassergehalt von 1 Mol. H_2O entspricht.

Das Salz ist also nach der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2Ba + H_2O$ zusammengesetzt. In heissem Wasser ist es löslich. Mit Kupferacetat in essigsaurer Lösung versetzt, giebt das saure Kaliumsalz ein neutrales Kupferoxydsalz.

0,1215 Grm. des Kupfersalzes gaben 0,0235 Grm. CuO = 15,4 % Cu, gegen 15,3 % Cu berechnet für $Cu(C_{10}H_6NO_2)_2$.

Das Salz ist malachitgrün und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. — Mit Bleiacetat erhält man aus dem sauren Kaliumsalz in neutraler Lösung ein neutrales Bleisalz. Die Analyse desselben ergab folgendes:

0,2760 Grm. des lufttrocknen Salzes gaben beim Trocknen bei 105° im Luftbad 0,0093 Grm. = 3,37 % H_2O ab.

0,2667 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben 0,1317 Grm. $PbSO_4$ = 33,45 % Pb

0,3837 Grm. des bei 105° getrockneten Salzes gaben bei weiterem Erhitzen auf 120° 0,0118 Grm. = 3,08 % H_2O ab.

0,2832 Grm. des bei 120° getrockneten Salzes gaben 0,1536 Grm. $PbSO_4$ = 35,48 % Pb.

Ueber 120° erhitzt fängt das Salz an, sich zu zersetzen. Schon bei 105° bildet es eine porzellanähnliche Masse, die in

Salpetersäure sehr schwer zu lösen ist. Die obigen Zahlen stimmen auf ein Bleisalz, das lufttrocken die Zusammensetzung

$$(C_{10}H_6NO_2)_2Pb + 4H_2O$$

besitzen muss. Beim Trocknen bei 105° verliert es ein Molekül Krystallwasser = 2,89% (gef. 3,37%), beim weiteren Erhitzen auf 120° ein zweites Molekül Krystallwasser = 2,98% (gef. 3,08%). Die Verbindung mit $3H_2O$ enthält 34,11% Pb (gef. 33,45%), die mit $2H_2O$ 35,15% Pb (gef. 35,48%).

Mit Anilin in ätherischer Lösung behandelt, liefert die Säure ein neutrales, weisses, krystallinisches Anilinsalz. 0,2788 Grm. desselben gaben bei der Analyse[1]) 10,56% N, während die Formel $(C_8H_6CN)COOH \cdot NH_2C_6H_5$ 10,6% verlangt.

Die Versuche, ein saures Anilinsalz darzustellen, sind erfolglos geblieben.

Rückbildung des Esters aus dem Kaliumsalz. $1^1/_2$ Grm. des neutralen Kaliumsalzes wurden mit 20 Grm. Bromäthyl 8 Stunden lang auf 140°—150° erhitzt. Nach Abfiltriren des gebildeten Bromkaliums und Eindampfen der klaren Flüssigkeit wurde eine kleine Menge des vollkommen reinen Cyanzimmtsäureäthers erhalten. Schmp. 50°.

Verhalten des Esters gegen alkoholisches Ammoniak.

Der Ester ist in alkoholischem Ammoniak unter Bildung einer gelben Flüssigkeit sehr leicht löslich. Aus dieser scheidet sich nach einiger Zeit eine weisse, in langen Fasern hübsch krystallisirende Verbindung von 168° Schmelzp. aus, die, schon auf dem Wasserbade mit demselben Reagens eingedampft, ein schmieriges, stark nach Benzaldehyd riechendes Oel bildet. Die Analyse der festen Verbindung ergab folgendes:

0,2080 Grm. gaben 0,5374 Grm. CO_2 = 70,46% C und 0,0973 Grm. H_2O = 5,2% H.

0,1535 Grm. gaben 14,7 Ccm. = 11,0% N bei 17° und 650 Mm. Druck.

0,1266 Grm. gaben 12,2 Ccm. = 11,3% N bei 15° und 761 Mm. Druck.

0,2460 Grm. gaben 24,4 Ccm. = 11,6% N bei 15° und 759 Mm. Druck.

---

[1]) Die beobachteten Zahlen (Vol. des N etc.) sind mir leider abhanden gekommen.

0,1612 Grm. gaben 0,4177 Grm. CO_2 = 70,6 % C und 0,0735 Grm. H_2O = 5,06 % H.

0,1021 Grm. gaben 0,2633 Grm. CO_2 = 70,33 % C und 0,0466 Grm. H_2O = 5,06 % H.

	Berechnet für $\left(\begin{array}{l} C_6H_5.CH=C(CN).CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.CH=C<\begin{matrix}CO.NH_2\\CN\end{matrix} \end{array}\right)$:	Gefunden:		
C	70,7	70,46	70,33	70,6 %
H	5,1	5,2	5,06	5,06 „
N	11,26	11,0	11,3	11,6 „

Die Verbindung kann hiernach als den sauren oder Doppelsalzen der Cyanzimmtsäure analog betrachtet werden, und zwar als Doppelmolekül, zusammengesetzt aus 1 Mol. Ester und 1 Mol. Amid der α-Cyanzimmtsäure. Der Kürze wegen mag sie als „Cyanzimmtaminsäureester“ bezeichnet werden. Eine von Hrn. Prof. Beckmann freundlichst ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung hat die Richtigkeit dieser Betrachtungsweise bestätigt.

Resultate der Molekulargewichtsbestimmung nach der Siedemethode.

Lösungsmittel: Chloroform. Molekulare Erhöhung für 100 Grm. = 36,6 °.

Grm. Chloroform	Grm. Substanz	Beobachtete Erhöhung	Grm. Subst. auf 100 Grm. Chloroform	Gefundenes Mol.-Gew.
17,79	0,1130	0,056	0,64	418
17,79	0,3334	0,163	1,87	420
17,79	0,6610	0,306	3,72	445
		Bei grösster Verdünnung		*390*
17,70	0,3536	0,178	2,00	411
17,70	0,7875	0,363	4,45	449
		Bei grösster Verdünnung		*375*
		Das berechnete Molekulargewicht beträgt		**373**

In Wasser ist die Verbindung unlöslich. In Aether ist sie in 270 Theilen, in heissem Alkohol in 50—60 Theilen löslich. In Chloroform löst sie sich sehr leicht. Benzol, Eisessig und concentrirte Schwefelsäure nehmen sie in der Kälte nur in mässigen Mengen unter Bildung von Benzaldehyd auf.

Von Alkalien wird sie sofort zersetzt. Sie schmilzt unter Zersetzung gegen 168°.

Verhalten des Esters zu alkoholischem Methylamin.

Mit alkoholischem Methylamin bildet der Ester eine dem Aminsäureäthylester ähnliche Verbindung. Die Art und Weise der Darstellung ist genau dieselbe. Der Ester wird in der Kälte in alkoholischem Methylamin gelöst und liefert nach einigem Stehen eine dem Aminsäureäthylester ganz analoge Verbindung, deren Eigenschaften denen des Aminsäureäthylesters vollkommen ähnlich sind. Auf dem Wasserbade mit alkoholischem Methylamin erwärmt, liefert die Verbindung ein nach Benzaldehyd riechendes Oel. Mit Alkalien giebt sie in der Kälte den Geruch nach Benzaldehyd, in der Wärme Methylamin, resp. Ammoniak ab.

0,1242 Grm. gaben 0,3253 Grm. CO_2 = 71,4 % C und 0,0716 Grm H_2O = 6,8 % H.

0,4720 Grm. gaben 1,2279 Grm. CO_2 = 71,02 % C und 0,2365 Grm H_2O = 5,5 % H.

0,1498 Grm. gaben 15 Ccm. = 11,4 % N bei 18° und 751 Mm. Druck.

0,2660 Grm. gaben 26,8 Ccm. = 11,4 % N bei 20° und 755 Mm. Druck.

	Berechnet für $\left(\begin{array}{l} C_6H_5.CH=C(CN).CO_2C_2H_5 \\ C_6H_5.CH=C<^{CO.NH.CH_3}_{CN} \end{array}\right)$:	Gefunden:	
C	71,3	71,4	71,02 %
H	5,4	6,3	5,5 „
N	10,9	11,4	11,4 „

Die Verbindung besteht wahrscheinlich aus zwei Isomeren, die von einander nur durch Behandlung mit Eisessig getrennt werden können. Die erste obiger Stickstoffbestimmungen wurde mit einem Theil ausgeführt, der gegen 157° schmolz und in Eisessig unlöslich war, die zweite mit einem in Eisessig löslichen Theil, der gegen 180° schmolz. Beide Isomeren schmolzen unter Zersetzung.

Alle Versuche, das normale Amid der α-Cyanzimmtsäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Selbst bei tagelangem Durchleiten von Ammoniakgas durch Lösungen des Aminsäure-

äthylesters in Chloroform und Benzol resultirte immer wieder nur die unveränderte Verbindung, die bei 168° unter Zersetzung schmolz. Ebenso erfolglos blieben die Versuche, ein Anilid der Säure zu gewinnen.

Verhalten des Esters zu wässrigem Ammoniak.

Lässt man den Ester unter concentrirtem wässrigen Ammoniak 24 Stunden lang stehen, so verwandelt er sich in ein hellgelbes Oel, das sich in der überstehenden Flüssigkeit allmählich auflöst und sodann einen Niederschlag liefert, der in der ammoniakalischen Flüssigkeit unlöslich ist. Die ausgefällte Verbindung, die nur in sehr kleinen Mengen (2—3 Decigrm. aus 10 Grm. Esters) gewonnen wird, verhält sich wie eine sehr schwache Base. Sie ist in Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren und Aether sehr schwer, hingegen in Chloroform oder concentrirten Mineralsäuren leicht löslich. Sie schmilzt ungefähr bei 194°. — Aus der ammoniakalischen Mutterlauge lässt sich beim Ansäuern eine weisse Verbindung ausfällen, die sich wie eine schwache Säure verhält. Sie ist ebenfalls in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform leicht löslich. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung in dem Intervall von 175°—200°. Alle Versuche, diese Verbindung rein darzustellen, sind erfolglos geblieben. Nachdem ich 17 Analysen verschiedener Proben derselben ausgeführt hatte, hörte ich mit den Versuchen auf.

Untersuchung des Oels.

Bei der Darstellung des Esters durch Einwirkung von Natriumäthylat auf Benzaldehyd und Cyanessigäther wurde, wie schon erwähnt, eine je nach den Versuchsbedingungen verschieden grosse Menge eines Oels gebildet, dessen Constitution zu ermitteln von Interesse war. Die Trennung des Oels aber bot solche Schwierigkeiten dar, dass trotz sehr zahlreicher Versuche es mir nur einmal gelang, eine kleine Menge trockener, von Bittermandelöl freier Substanz darzustellen. Das ganz reine Oel erstarrte allmählich an der Luft, auch im fast luftleeren Raum zu einer weissen, krystallinischen Masse, die den Schmelzpunkt des festen Esters zeigte. Eine Stickstoffbestimmung des Oeles ergab den gleichen Stickstoffgehalt wie der feste Ester.

0,2080 Grm. gaben 13,1 Ccm. = 7,2 % N bei 18° und 752 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{11}NO_2$:	Gefunden:
N	7,0	7,2 %.

Das Oel ist vielleicht eine dem festen Ester geometrisch isomere Verbindung. Gegen alkoholisches Kali und wässriges, sowie alkoholisches Ammoniak verhält sich der ölige Ester wesentlich ebenso, wie der feste: die Produkte sind die gleichen, wenn auch die Ausbeute daran geringer ist.

Schlussbetrachtung.

Bei der Entstehung des Cyanzimmtsäureesters aus Benzaldehyd und Cyanessigäther ist hervorzuheben, dass im Verhältniss zu den beiden in Wechselwirkung tretenden Körpern geringe Mengen Natriumäthylats im Stande sind, die Condensation zu bewirken, während diese ungünstig verläuft, wenn man die Menge Natriumäthylat vermehrt. Aus dieser fermentartigen Wirkung des letzteren darf man auf die Bildung eines unbeständigen Zwischenprodukts schliessen.

Die Widerstandsfähigkeit des Cyanzimmtsäureesters gegen Brom und nascirenden Wasserstoff, das Verhalten der Cyanzimmtsäure bei der Bildung von sauren und Doppelsalzen konnte die Ansicht bestärken, dass man es mit Verbindungen anderer Constitution zu thun habe. Jedoch lehrten die Molekulargewichtsbestimmungen jener Verbindungen, dass sie Abkömmlinge der Zimmtsäure sind. — Ein solches abnormes Verhalten ist übrigens auch bei anderen Derivaten der Zimmtsäure und bei dieser selbst beobachtet worden. So zeigt sich die Hydrocinnamenylacrylsäure gegen Natriumamalgam[1]) und die Benzalmalonsäure von Claisen und Crismer gegen Brom sehr beständig.[2]) Die Zimmtsäure vermag, wie schon Perkin (1877) erkannte, ein saures Natriumsalz zu bilden.[3])

---

[1]) Ber. **13**, 122.

[2]) Ann. Chem. **218**, 135.

[3]) Es ist mir gelungen, das saure Ammoniumsalz der Zimmtsäure darzustellen, und zwar durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Essigsäure zu der kalten concentrirten, mit Aether überschichteten Lösung des neutralen zimmtsauren Ammons. Das als Krystallpulver ausgeschiedene Salz hatte den Stickstoffgehalt des sauren zimmtsauren Ammons.

0,413 Grm. gaben 15,8 Ccm. = 4,47 % N bei 15° und 758 Mm. Druck.

	Berechnet für $C_{18}H_{19}NO_4$:	Gefunden:
N	4,47 %	4,47 %.

Endlich sei an die verschiedenen Dizimmtsäuren erinnert, deren merkwürdige Beziehungen unter einander und zur Zimmtsäure Liebermann untersucht hat.

Nach Allem kann nicht bezweifelt werden, dass die aus Cyanessigäther und Benzaldehyd hervorgegangene Verbindung der Ester der α-Cyanzimmtsäure ist. Als bemerkenswerth verdient die grosse Unbeständigkeit der letzteren gegen Alkalien hervorgehoben zu werden.

Leipzig, im October[1]) 1891.

Beiträge zur Chemie des Mangans;

von

H. Schjerning.

Laspeyres erwähnt in einer Abhandlung vom Jahre 1877[2]) vier verschiedene phosphorsaure Mangansalze, welche sich durch Beständigkeit und Farbenschönheit auszeichnen. Laspeyres hat indessen keines von diesen Salzen näher untersucht; nur meint er, dass das eine — ein rothes krystallinisches Salz — mit einem früher dargestellten Manganidmetaphosphat analog ist. Laspeyres überlässt aber anderen die weiteren Untersuchungen dieser Salze.

Später hat O. T. Christensen[3]) drei Salze dargestellt, welche ohne Zweifel mit den drei von Laspeyres dargestellten Phosphaten identisch sind. Er hat jedoch nur die Formel für eines dieser Salze näher bestimmt — nämlich für das normale Manganidorthophosphat mit 2 Mol. Wasser. — Die weitere

---

[1]) Nach Abschluss obiger Arbeit ist von E. Fiquet (Bull. [3] 7, 11) dieselbe α-Cyanzimmtsäure aus Cyanessigsäure und Benzaldehyd dargestellt und in Uebereinstimmung mit Carrick's Angaben beschrieben worden. Fiquet hat gezeigt, dass dieselbe durch Erhitzen in Kohlensäure und Zimmtsäurenitril zerfällt. E v. Meyer.

[2]) Dies. Journ. [2] 15, 320. [3]) Das. 28, 20.

Untersuchung der zwei anderen Salze hat er mir übertragen. Diese Arbeit war mir um so lieber, als ich schon damals mit Arbeiten betreffs der Chemie des Mangans beschäftigt war, welche die Untersuchung des Verhältnisses des Kaliumpermanganats zu den Natriumsulfiden bezweckten. Die Resultate dieser Arbeiten sind im letzten Abschnitt vorliegender Abhandlung mitgetheilt.

I. Manganidsalze.

Saures Manganidpyrophosphat: $\overset{III}{Mn}H(P_2O_7)$.

In der früher erwähnten Abhandlung über die Oxyde des Mangans sagt O. T. Christensen, dass man bei Lösung von normalem Manganidorthophosphat in geschmolzener Orthophosphorsäure und darauf folgendem Erhitzen auf dem Sandbade bis auf 179°—180° während 24 Stunden oft eine penséefarbene, krystallinische Verbindung bekommt, welche, nach einer vorläufigen Untersuchung, der Formel $MnH(P_2O_7)$ entspricht. Nach meiner Erfahrung stellt man am besten dieses Salz folgendermassen her.

Reine, krystallisirte Orthophosphorsäure wird in einer Platinschale auf dem Sandbade geschmolzen und weiter bis auf 220°—230° erhitzt. Man fügt darauf nach und nach so viel normales, nach Christensen dargestelltes Manganidorthophosphat hinzu, als sich ohne Schwierigkeit in der geschmolzenen Phosphorsäure lösen lässt.[1]) Wenn das Phosphat sich nicht mehr in der Phosphorsäure löst, lässt man die Schale ruhig ca. $^1/_2$ Stunde auf dem Sandbade stehen und zwar bei derselben Temperatur, damit das nicht aufgelöste Phosphat sich absetzen kann. Darauf wird die amethystfarbige Lösung von Orthophosphat in Orthophosphorsäure klar abgegossen und 6—8 Stunden lang in einer Platinschale bei der früher angegebenen Temperatur erhitzt. Während dieses Erhitzens ist es nothwendig, ab und zu mit einem Platinspatel umzurühren. Man setzt dies fort, bis die Mischung des gebildeten Salzes fast ganz breiig wird. Diese breiige, amethystfarbige Masse wird noch warm in kleinen Portionen in kaltes

[1]) Das Verhältniss ist ungefähr: 1 Theil Manganidphosphat und 6 Theile Phosphorsäure.

Wasser gebracht und mehrere Stunden hingestellt. Der Niederschlag wird zuerst mit Wasser durch Decantiren gewaschen, darauf auf ein Filter gebracht und so lange mit kaltem Wasser behandelt, bis das Filtrat nicht mehr auf Phosphorsäure reagirt. Das Salz wurde bei 97° in einem Dampftrockenschranke getrocknet.

Das Salz ist penséefarbig, krystallinisch und ein wenig zusammenbackend. Die Krystallform war unbestimmbar. In feuchtem Zustand hält das Salz sich nicht, indem es in höhere Manganoxyde zerlegt wird. Es ist in Wasser unlöslich. Sowohl Säuren als Basen zerlegen das Salz beim Kochen; die Basen sogar bei gewöhnlicher Temperatur. Verdünnte Salzsäure reagirt nur äusserst langsam auf das Salz, wogegen es von conc. Salzsäure unter Chlorentwicklung leicht gelöst wird. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure bilden sich höhere Manganoxyde. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, entsteht eine stark grün fluorescirende Flüssigkeit, welche mit wenig Wasser verdünnt in hübsches Roth übergeht und bei noch grösserer Verdünnung durch Bildung höherer Manganoxyde trüb wird. Beim Glühen giebt das Salz Wasser und Sauerstoff ab und bildet Manganometaphosphat.

Die Analyse von drei verschiedenen Portionen gab folgende Resultate:

I. 0,3265 Grm., mit Ammoniak beim Kochen zersetzt und darauf mit Kaliumjodid und Salzsäure behandelt, brauchten 13,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entsprechend 0,011 Grm. oder 3,37 % wirksamem Sauerstoff.

0,259 Grm., in Salzsäure gelöst, lieferten nach der Molybdänmethode 0,2455 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,157 Grm. oder 60,66 % P_2O_5.

0,318 Grm. lieferten, in Salzsäure gelöst, nach W. Gibb's[1]) Verfahren mit Correction nach Fresenius 0,194 Grm. $Mn_2O_3O_7$, entspr. 0,097 Grm. oder 30,50 % MnO.

0,7235 Grm. verloren bei 130° im Lufttrockenschrank 0,0145 Grm. oder 2,0 % Feuchtigkeit.

0,4055 Grm. verloren beim Glühen vor dem Gebläse 0,0375 Grm. oder 9,12 % wirks. Sauerstoff + Wasser.

II. 0,2505 Grm. brauchten 10,6 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,00848 Grm. oder 3,39 % wirks. Sauerstoff.

0,1475 Grm. lieferten 0,139 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,089 Grm. oder 60,31 % P_2O_5.

[1]) Fresenius, Anleit. z. quantitat. Analyse, 1875, 1, 259.

0,297 Grm. verloren 0,028 Grm. oder 9,42 % wirks. Sauerstoff + Wasser.

III. 0,242 Grm. brauchten 10,3 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,00825 Grm. oder 3,4 % wirks. Sauerstoff.

0,2383 Grm. lieferten 0,2285 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1462 Grm. oder 61,34 % P_2O_5.

0,347 Grm. verloren 0,03 Grm. oder 8,93 % wirks. Sauerstoff + Wasser.

	Rechnung:	Gefunden im feuchten Zust.: I	II	III	im trocknen Zust.: I
MnO	30,87	30,50	—	—	31,13 %
wirks. Sauerstoff	3,48	3,37	3,39	3,40	3,43 „
P_2O_5	61,74	60,66	60,31	61,34	61,90 „
H_2O	3,91	3,75	6,03	5,53	3,97 „
Feuchtigkeit	—	2,00			

Diesem sauren Phosphat entspricht das

Kaliummanganidpyrophosphat: $\overset{III}{Mn}K(P_2O_7)$.

Um dieses Salz darzustellen, löst man, ganz wie früher erwähnt, normales Manganidorthophosphat in Orthophosphorsäure bei 230° und giesst vom Ueberschuss des nicht gelösten Orthophosphats ab. Der amethystfarbige Syrup wird unter stetigem Umrühren und in kleinen Portionen in einen grossen Ueberschuss von geschmolzenem salpetersauren Kali gegossen. Während einer äusserst lebhaften Entwicklung von Stickoxyden entsteht eine dünnflüssige, dunkel penséefarbige Masse. Nachdem man die letzte Portion der amethystfarbigen Masse zugesetzt hat, erhitzt man noch 1 bis 2 Minuten. Hierbei ist vorzüglich zu beachten, dass die Stickoxydentwicklung nicht aufhört, weil das Salz sich dann zersetzt unter Bildung von höheren Manganoxyden und einem am Porzellan festbackenden rothem Salz. Die auf diese Weise zubereitete penséefarbige Masse wird auf eine Eisen- oder Steinplatte ausgegossen. Die erkaltete Masse wird in kaltem Wasser aufgeweicht. Das hierbei ausgeschiedene Salz wird zuerst mehrmals mit Wasser durch Decantiren gewaschen, darnach auf ein Saugfilter gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen; schliesslich wird es bei 110° getrocknet.

Bei der Darstellung einer anderen Portion benutzte ich einen kleinen Ueberschuss von Orthophosphorsäure, wobei der amethystfarbige Syrup mehr dünnflüssig wurde und folglich leichter zu bearbeiten war. Diese Portion wurde bei 97° getrocknet.

Das Salz ist krystallinisch und etwas dunkler penséefarbig, als das früher erwähnte, und in Wasser unlöslich. Es ist etwas beständiger Säuren und Basen gegenüber, als das saure Manganidpyrophosphat, wird aber doch ebenso wie dieses zersetzt. Auch organische Säuren, besonders stark reducirende, wie Oxalsäure und Ameisensäure, wirken zerlegend. Beim Glühen wird das Salz erst etwas dunkler, wonach es unter Sauerstoffentwicklung zu einem Manganosalz umgebildet wird. Bei der Abkühlung in einem Gemisch von Aether und Kohlensäure nimmt das Salz eine viel hellere Farbe an.

Die Analyse von den zwei verschiedenen Portionen gab folgende Resultate:

I. 0,213 Grm. verbrauchten — s. das frühere Salz — 7,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,00616 Grm. oder 2,88 % wirks. Sauerstoff.

0,461 Grm. lieferten nach Gibbs' Verfahren 0,244 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,122 Grm. oder 26,46 % MnO.

0,222 Grm. lieferten, nach der Molybdänmethode, 0,183 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1171 Grm. oder 52,76 % P_2O_5.

0,247 Grm. lieferten 0,227 Grm. K_2PtCl_6, entspr. 0,0438 Grm. oder 17,73 % K_2O. Zu dieser Bestimmung wird das Salz mit ganz wenig Ammoniak zerlegt, darauf in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak eingedampft. Das auf diese Weise ausgefällte $Mn_2P_2O_7$ betrug 0,131 Grm., entspr. 0,0655 Grm. oder 26,51 % MnO. In dem Filtrate von $Mn_2P_2O_7$ fällt man die Phosphorsäure mit kohlensaurem Silber und ganz wenig salpetersaurem Silber. In dem Filtrat vom phosphorsauren Silber fällt man das überschüssige Silber mittelst Salzsäure. Das Filtrat von dem Chlorsilber wird zur Trockne eingeengt und geglüht. Der Rest wird in Wasser gelöst und auf gewöhnliche Weise mittelst H_2PtCl_6 gefällt.

II. 0,472 Grm. brauchten 15,7 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,01256 Grm oder 2,66 % wirks. Sauerstoff.

0,504 Grm. lieferten 0,262 Grm. $Mn_2P_2O_7$. entspr. 0,131 Grm. oder 26,00 % MnO.

0,364 Grm. lieferten beim Glühen in einem trocknen Luftstrome, wobei die Wasserdämpfe von Schwefelsäure in dem Winkler'schen Apparate absorbirt worden, 0,005 Grm. oder 1,37 % Wasser.

		Gefunden:		
			II	
	Rechnung:	I	mit Wasser	ohne Wasser berechnet
MnO	26,48	26,46 %	26,00	26,35 %
wirks. Sauerstoff	2,98	2,88 „	2,66	2,69 „
P_2O_5	52,96	52,76 „	—	—
K_2O	17,57	17,73 „	—	—
H_2O	—	—	1,37 %	—

Ein dem hier erwähnten Kaliumsalz analoges Natriumsalz ist früher von O. T. Christensen[1]) dargestellt worden. Dieses Salz bildet ein rothes, krystallinisches Pulver mit 5 Mol. Krystallwasser. Das Natriumsalz wird leichter von Säuren zerlegt, als das entsprechende Kaliumsalz. Auch ein wasserfreies Natriumferridpyrophosphat ist bekannt und von S. M. Jörgensen[2]) analysirt. Dieses Salz ist ganz wie das entsprechende Kaliummanganidsalz sehr beständig Säuren gegenüber; es zeigt sich jedoch hier wie bei den anderen Manganidverbindungen, dass das Manganoxyd von geringerem elektropositiven Charakter ist, als die entsprechenden Oxyde von Eisen und Chrom.

Auch ein analoges Natriumchromidpyrophosphat ist bekannt, von Wallroth dargestellt.[3])

Manganidmetaphosphat: $\overset{III}{Mn}(PO_3)_3$.

Schon Hermann[4]) hat ein Manganidmetaphosphat

$$Mn(PO_3)_3 + H_2O$$

dargestellt, welches beim Erhitzen zu einer violetten, glasigen Masse schmilzt. Laspeyres[5]) und später O. T. Christensen[6]) erwähnen beide ein schönes, rothes, krystallinisches Salz, welches nach der Meinung des ersteren mit Manganidmetaphosphat identisch ist, während Christensen eine weitere Untersuchung in Aussicht stellt. Ich habe dieses Salz in folgender Weise dargestellt.

Reine, krystallisirte Orthophosphorsäure wird in einer

---

[1]) Dies. Journ. [2] 28, 24.
[2]) Das. 16, 342.
[3]) Bull. soc. chim. (N.S.) 39, 319.
[4]) Ann. Chem. 74, 303.
[5]) Dies. Journ. [2] 15, 320.
[6]) Vergl. diese Abhandlung, oben.

Platinschale auf dem Sandbade geschmolzen und weiter bis auf 230°—240° erhitzt. Darauf wird nach und nach so viel normales Manganidorthophosphat[1]) zugesetzt, als sich leicht in der geschmolzenen Säure lösen lässt. Der klar abgegossene, amethystfarbige Syrup wird unter Umrühren bis auf 350° erhitzt, oder bis die Flüssigkeit unter Kochen Wasserdämpfe abgiebt. Diese Temperatur hält man unverändert, bis die Masse vom abgeschiedenen Salz breiig und körnig worden ist. Besonders gegen Ende des Erhitzens ist es nothwendig, gut umzurühren, weil das Salz sonst geneigt ist, sich auf der Schale festzusetzen. Die breiige, rothe, noch heisse Masse wird in kleinen Portionen in kaltes Wasser gebracht und mehrere Stunden hingestellt. Das Salz wird auf einem Filter gesammelt, mit kochendem Wasser ausgewaschen und schliesslich bei 100° getrocknet.

Auch vom Manganoxyduloxydhydrat (S. 528) habe ich das Salz auf dieselbe Weise, wie früher erwähnt, dargestellt, indem ich 4 Grm. $Mn_3O_4 + xH_2O$ und 50 Grm. H_3PO_4 benutzte.

Das Salz ist hübsch roth, krystallinisch — die Krystallform ist unbestimmbar — und in Wasser unlöslich. Von Basen wird es beim Erhitzen sehr leicht zerlegt, wogegen es Säuren gegenüber sehr beständig ist. Erhitzt wird es pensée-farbig, beim Abkühlen hellroth.

Die Analyse von zwei verschiedenen Portionen ergab folgende Resultate:

I. 0,3085 Grm. brauchten 10,5 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,0084 Grm. oder 2,72 % wirks. Sauerstoff.

0,2205 Grm. lieferten 0,2538 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1624 Grm. oder 73,65 % P_2O_5.

0,399 Grm. lieferten nach Tamm's Verfahren 0,10725 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,09975 Grm. oder 25,00 % MnO.

II. 0,2245 Grm. brauchten 7,6 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,00608 Grm. oder 2,71 % wirks. Sauerstoff.

0,1825 Grm. lieferten 0,207 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1325 Grm. oder 72,60 % P_2O_5.

0,2625 Grm. lieferten nach Gibbs' Verfahren 0,128 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,064 Grm. oder 24,38 % MnO.

---

[1]) 50 Grm. H_3PO_4 und 10 Grm. $MnPO_4 + H_2O$ lieferten 11 Grm. $Mn(PO_3)_3$, entspr. 65 % Ausbeute.

	Berechnet:	Gefunden: I.	II.
P_2O_5	72,94	73,65	72,60 %
MnO	24,32	25,00	24,38 „
wirks. Sauerstoff	2,74	2,72	2,71 „

Das hier erwähnte Salz ist, im Gegensatze zum Hermann'schen Salz, wasserfrei. Zwar gab mein Salz beim Erhitzen in einem Trockenschranke 0,16 % Wasser ab, aber diese Wassermenge ist doch von der von Hermann angegebenen (5,79 %) sehr verschieden. Ein analoges Chromidmetaphosphat ist früher von Maddrell[1]) dargestellt.

Saures Kaliumchromidpyrophosphat: $\overset{III}{Cr}_2K_2H_4(P_2O_7)_3$.

Um noch besser die Analogie zwischen den Manganidsalzen und den übrigen Salzen der Aluminiumgruppe zu constatiren, versuchte ich das dem Kaliummanganidpyrophosphat entsprechende Chromidsalz darzustellen.

Zu diesem Zweck löste ich 14 Grm. dichromsaures Kali in salzsäurehaltigem Wasser auf und führte die Chromsäure in Chromoxyd über, indem ich die Lösung auf dem Wasserbade unter tropfenweisem Zusatz von Weingeist erhitzte. Der so bereiteten Chromoxydlösung wurden 80 Grm. krystallisirte Orthophosphorsäure zugesetzt, und die Salzsäure auf dem Wasserbade abgedampft. Die zurückbleibende Lösung wurde mit dem gleichen Quantum Wasser gemischt, und nach und nach 7 Grm. kohlensaures Kali zugesetzt. Das Ganze wird in einer Platinschale auf dem Sandbade bis auf ca. 200° erhitzt, und wenn das Aufbrausen aufhört, wird die Temperatur auf ca. 230° gebracht. Diese Temperatur hält man unverändert, bis die Salzbildung aufzuhören scheint. Während des Erhitzens ist es nothwendig, sehr häufig umzurühren. Schon nach 5stündigem Erhitzen beginnt die Bildung eines grünen oder graugrünen, krystallinischen Salzes, welches sich sehr leicht auf dem Boden der Platinschale ansetzt. Die geschmolzene Masse wird noch heiss in kaltes Wasser ausgegossen und mehrere Stunden hingestellt. Das Salz wird zuerst mit Wasser durch Decantiren gewaschen, darauf auf

[1]) Journ. chem. soc. 3, 273.

ein Filter gebracht und mit kochendem Wasser unter Saugen ausgewaschen. Zuletzt wird es bei 130° getrocknet.

Bei einem anderen Versuche wurden 10 Grm. $Cr(OH)_3$ in 65 Grm. Orthophosphorsäure bei 150° gelöst, 30 Grm. kohlensaures Kali zugesetzt und auf 250°—260° erhitzt. Das gebildete krystallinische Salz wurde ganz wie das vorige gewaschen und getrocknet.

Das Salz ist hellgrün, krystallinisch, in Wasser unlöslich und sehr widerstandsfähig Säuren und Basen gegenüber. Beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird es theilweise zerlegt. Erhitzt nimmt es eine hellere Farbe an, wird aber beim Abkühlen wieder hellgrün. Beim starken Glühen giebt es sehr langsam Wasser ab.

Die Analyse gab folgende Resultate, der Formel

$$Cr_2K_2H_4(P_2O_7)_3$$

entsprechend:

I. 0,367 Grm. Salz wurden mit Salpeter geschmolzen und in Wasser, welchem Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt war, gelöst. Diese Lösung wurde nahezu zur Trockne auf dem Wasserbade eingedampft, um die verschiedenen Stickoxyde zu verjagen, und mit Wasser verdünnt. Die so bereitete schwefelsaure Lösung wurde darauf unter Kochen mit der eben nothwendigen Menge $^1/_{10}$ normalem Kaliumpermanganat oxydirt. Ein Ueberschuss von Permanganat ist zu vermeiden, weil er eine Bildung von chromhaltigen Manganoxyden bewirkt. Die oxydirte und darauf abgekühlte Lösung wird filtrirt, der Rest mit Wasser abgewaschen, den vereinten Filtraten Jodkalium zugesetzt; diese werden dann mit Natriumhyposulfit titrirt. Die früher erwähnten 0,367 Grm. Salz brauchten 30,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,0772 Grm. oder 21,03% Cr_2O_3.

0,261 Grm. lieferten nach dem Molybdänverfahren 0,25 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,16 Grm. oder 61,3% P_2O_5.

0,426 Grm. verloren beim Glühen vor dem Gebläse 0,021 Grm. oder 4,93% Wasser.

II. 0,1425 Grm. brauchten 11,0 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,028 Grm. oder 19,65% Cr_2O_3.

0,233 Grm. lieferten 0,2145 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1373 Grm. oder 58,92% P_2O_5.

0,2515 Grm. Salz wurden bei ganz niedriger Temperatur (der Tiegel auf eine Asbestplatte gestellt) mit Silbernitrat geschmolzen, mit Wasser ausgezogen und filtrirt. Im Filtrate wurde das Silber mittelst Schwefelwasserstoffs gefällt; in dem Filtrat vom Schwefelsilber wurde, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Kochen verjagt war, das Kalium

als K_2PtCl_6 auf gewöhnliche Weise gefällt. Ich bekam 0,179 Grm. K_2PtCl_6, entspr. 0,0345 Grm. oder 13,72 % K_2O.

0,434 Grm. verloren beim Glühen 0,022 Grm. oder 5,07 % Wasser.

	Berechnet:	Gefunden: I	II.
Cr_2O_3	21,48	21,03	19,65 %
P_2O_5	60,12	61,30	58,92 „
K_2O	13,29	—	13,72 „
H_2O	5,09	4,93	5,07 „

Bezüglich der Constitution dieses Salzes nehme ich an, dass es sich als ein saures Kaliumsalz einer Säure, die der Ferridcyanwasserstoffsäure entspricht, auffassen lässt, also $\begin{matrix}K_2\\H_4\end{matrix} \cdot Cr_2(P_2O_7)_3$. Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht jedenfalls die Schwierigkeit, mit der das Salz Wasser abgiebt, und die Beständigkeit des Salzes. Wie früher erwähnt, giebt das Salz beim Glühen vor dem Gebläse Wasser ab und geht in eine zusammengesinterte, lebhaft grüne Masse über:

$$\begin{matrix}K_2\\H_4\end{matrix}\!\!>Cr_2(P_2O_7)_3 = K_2P_2O_7\!\!<\begin{matrix}Cr:(PO_3)_2\\Cr:(PO_3)_2\end{matrix} + 2H_2O.$$

Da die oben erwähnte Darstellungsweise nicht zu dem gewünschten Chromidsalz $CrK(P_2O_7)$ führte, dachte ich zum Ziel zu kommen beim Benutzen einer Darstellungsweise, analog der, welche ich oben unter Kaliummanganidpyrophosphat erwähnt habe. Da offenbar Salpeter nicht verwendbar war, so stellte ich den folgenden Versuch mit Kaliumcyanat an, weil die Cyansäure flüchtig ist und nicht oxydirend wirkt.

Zu dem Versuche löste ich 10 Grm. $Cr(OH)_3$ in Salzsäure und setzte 30 Ccm. 48procentiger Orthophosphorsäurelösung zu. Das Gemisch wurde in einer Platinschale zur Syrupconsistenz eingedampft, und der noch heisse Syrup in kleinen Portionen unter stetigem Umrühren in einen grossen Ueberschuss von geschmolzenem Kaliumcyanat gegossen. Wenn alles zugesetzt ist und die Masse wie Oel zu fliessen beginnt, deckt man den Tiegel zu und erhitzt weiter ca. $^1/_4$ Stunde über einem gewöhnlichen Dreibrenner. Die so erhaltene, fast schwarze, ganz wenig fluorescirende Masse wird auf eine Eisenplatte ausgegossen, und die erkaltete Masse in Wasser auf-

geweicht. Das abgesetzte Salz wird mit Wasser gewaschen und bei 105° getrocknet.

Das Salz ist grün, in Wasser unlöslich und von Säuren beim Kochen zersetzbar. Beim Erhitzen wird es penséefarbig, aber beim Abkühlen wieder grün. Etwas näheres bezüglich dieses Salzes kann ich indessen nicht sagen, weil es mir — bei Wiederholung des Versuchs — nicht gelungen ist, dieselbe Verbindung zu erhalten. Die Verbindung besteht aus Kalium, Chromoxyd, Phosphorsäure, ganz wenig Stickstoff und Kohlenstoff. Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,4395 Grm. lieferten 0,27 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1728 Grm. oder 39,31 % P_2O_5.

0,308 Grm. brauchten — s. das frühere Salz — 25,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,0645 Grm. oder 20,94 % Cr_2O_3.

0,541 Grm. Salz wurden in kochender Salpetersäure gelöst und in der so bereiteten Lösung das Chrom mittelst Ammoniak ausgefällt. Der gebildete Niederschlag wurde aufgesammelt, mit Wasser gewaschen, wieder in Salpetersäure gelöst und mit Ammoniak gefällt. In den vereinten Filtraten wurde, nach Neutralisation, die Phosphorsäure mittelst kohlensaurem und salpetersaurem Silber gefällt, und in dem Filtrat von dem gebildeten phosphorsauren Silber wurde der Ueberschuss des Silbers mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Das Filtrat von dem Schwefelsilber wurde mit Salzsäure zur Trockne eingeengt, in Wasser gelöst und mit H_2PtCl_6 gefällt. Die oben erwähnten 0,541 Grm. Salz lieferten 1,058 Grm. K_2PtCl_6, entspr. 0,2042 Grm. oder 37,74 % K_2O.

Das Verhältniss $\frac{Cr_2O_3}{P_2O_5} = \frac{1}{2}$; Das Verhältniss $\frac{P_2O_5}{K_2O} = \frac{2}{3}$.

Die im vorhergehenden Abschnitte erwähnten Manganidsalze zeigen eine grosse Analogie mit den entsprechenden Salzen von Eisen und Chrom; daher ist es gewiss berechtigt, das trivalente Mangan mit dem trivalenten Eisen und Chrom zusammen zu stellen. Nur ist zu beachten, dass das trivalente Mangan mit viel geringerem positiven Charakter ausgestattet ist, als das entsprechende Eisen und Chrom, und dass Mangan unter gewissen Verhältnissen viel grössere Neigung hat, tetravalent als trivalent aufzutreten. Verhält es sich so, wie Hermann[1]) und Rose annehmen, dass Manganoxyd und Manganoxyduloxyd als $MnO.MnO_2$ und $2MnO.MnO_2$ zu betrachten sind, so war auch zu erwarten, dass man zwischen Mangan

[1]) Dies. Journ. 43, 50.

und Blei sehr charakteristische Analogien aufweisen konnte. Freilich zeichnen sich sowohl MnO_2 als PbO_2 als saure Oxyde aus; sowie auch Mn_3O_4 und Pb_3O_4 nicht allein ganz dieselbe Formel haben, sondern auch auf analoge Weise von gewissen Säuren zerlegt werden; aber eine Analogie in Salzen oder gemischten Oxyden von divalentem oder von tetravalentem Blei mit respective tetravalentem oder divalentem Mangan ist bis jetzt unbekannt.[1])

II. Manganosalze.

Natriummanganometaphosphat: $\overset{II}{Mn}Na(PO_3)_3$.

Dieses Salz entsteht beim Glühen eines Gemischs von normalem Manganidorthophosphat, Phosphorsalz und Orthophosphorsäure. Ein Gemisch von 2 Grm. Manganidorthophosphat, 3 Grm. H_3PO_4 und 10 Grm. Phosphorsalz wurde in ganz kleinen Portionen in einen schwach glühenden Platintiegel geworfen und geglüht, bis die Masse ganz farblos wurde. Die einzelne Portion wurde für sich geglüht, weil die Masse sehr lebhaft aufbraust (H_2O und NH_3). Nach Beendigung des Glühens wurde die Masse mit Wasser hingestellt, das im Wasser nicht gelöste Salz auf ein Filter gebracht und mit kochendem Wasser ausgewaschen, schliesslich bei 100° getrocknet.

Das Salz ist farblos, krystallinisch, in Wasser unlöslich, während es beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Phosphorsäure ohne Farbe gelöst wird. Verdünnten Säuren und Basen gegenüber ist das Salz sehr widerstandsfähig.

Die Analyse ergab folgende Resultate, der Formel $\overset{II}{Mn}Na(PO_3)_3$ entsprechend.

0,2715 Grm. lieferten, mit kohlensaurem Natron geschmolzen, in Säure gelöst und nach dem Molybdänverfahren gefällt, 0,2805 Grm. $Mg_2P_2O_7$, entspr. 0,1795 Grm. oder 66,12% P_2O_5.

---

[1]) Nach Gibbs und Parkmann kennt man ein gemischtes Oxyd vom Blei und Mangan, zusammengesetzt PbO_2, $4MnO_2$ (JB. 1865, S. 712); aber es ist doch kein Beweis für eine Analogie zwischen den zwei Metallen. Vielleicht findet man Untersuchungsmaterial von Bedeutung in dem in Salpetersäure löslichen Niederschlag, welcher entsteht, wenn man Kaliumpermanganat mit Bleinitrat mischt (Forchhammer, Gmelin-Kraut, 3, 282). In Ermangelung von Zeit habe ich dieses Material unbenutzt gelassen.

0,394 Grm. lieferten nach Gibbs' Verfahren 0,177 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,0885 Grm. oder 22,46 % MnO.

0,731 Grm. lieferten 0,164 Grm. Na_2SO_4, entspr. 0,072 Grm. oder 9,85 % Na_2O. Das Salz wurde in einer Platinschale in kochender, conc. Schwefelsäure gelöst. Von dieser Lösung wurde der Ueberschuss der Schwefelsäure abgedampft und der Rest in Wasser gelöst. Von der so erhaltenen Lösung wurde Mangan nach Tamm's Verfahren gefällt und in dem Filtrat vom $MnCO_3$ Phosphorsäure mittelst salpetersaurem und kohlensaurem Silber in schwach salpetersaurer Lösung gefällt. Das Filtrat von dem gebildeten phosphorsauren Silber wurde mit Chlorwasserstoff gefällt, und das Filtrat vom Chlorsilber mit Schwefelsäure abgedampft. Der Rückstand wurde, um die freie Schwefelsäure zu vertreiben, mit Vorsicht erhitzt, danach geglüht und gewogen.

	Berechnet:	Gefunden:
P_2O_5	67,62	66,12 %
MnO	22,54	22,46 „
Na_2O	9,84	9,85 „

Ein Manganonatriumpyrophosphat[1]), sowie auch ein Manganonatriumorthophosphat $MnNa_4PO_8$[2]) sind schon bekannt.

III. Verhalten des Kaliumpermanganats gegen Sulfide des Natriums.

Cloëz und Guignet[3]) erwähnen, dass Kaliumpermanganat die Sulfide — auch die Alkalisulfide — zu entsprechenden Sulfaten oxydirt. Péan de Saint-Gilles[4]) kommt zu demselben Resultat hinsichtlich der Alkalisulfide; aber keine von diesen Arbeiten erwähnen, zu welcher Verbindung das Mangan reducirt wird. Aus folgenden Untersuchungen geht es hervor, dass jedenfalls die Natriumsulfide die Uebermangansäure sowohl zu Manganoxyduloxyd als auch zu Manganhyperoxyd reduciren können. Ja man kann sogar Manganosulfid erhalten.

Versuche mit Natriumsulfhydrat.

Natriumsulfhydrat wirkt sehr lebhaft auf gelöstes, sowie festes Kaliumpermanganat ein und bildet das gewöhnliche rothe Manganosulfid. Nur ein einziges Mal habe ich die grüne Modification erhalten. Dasselbe rothe Sulfid entsteht, wenn die in dem Nachfolgenden erwähnten Oxyde mit Natriumsulfhydrat —

[1]) Bull. soc. chim. (N. S.) **39**, 317.
[2]) Compt. rend. **106**, 1729.
[3]) Das. **46**, 1110.
[4]) Ann. Chim. [3] **55**, 381.

entweder bei gewöhnlicher Temperatur und Hinstellen oder noch besser und geschwinder beim Erhitzen — behandelt werden. Ich nehme an, dass diese Umbildung analog der von Sénarmont[1]) erwähnten „Einwirkung von Alkalisulfiden auf ein Mangansalz" ist, indem der Schwefelwasserstoff im Sulfhydrat, welches man als $Na_2S + H_2S$ auffassen kann, zuerst das höhere Manganoxyd zum Oxydul reducirt, welches dann weiter durch Na_2S umgewandelt wird.

Versuche mit einem Gemisch von Natriumsulfiden und Natriumhyposulfit.

Dieses Gemisch wurde beim Kochen einer 30proc. Natronlauge mit 32% Schwefel, bis aller Schwefel gelöst war, dargestellt. Nach der Berechnung enthält die so bereitete Lösung Natriumtrisulfid und Natriumhyposulfit.

A. Einwirkung bei höherer Temperatur.

Krystallinisches Kaliumpermanganat wurde mit Wasser durchfeuchtet, und die oben erwähnte Sulfidlösung alsdann unter stetigem Umrühren zugesetzt. Die Sulfidlösung muss beinahe tropfenweise zugesetzt werden, weil die Reaction sehr heftig ist. Wenn so viel Sulfidlösung zugesetzt ist, dass die zuletzt zugefügte Portion nicht mehr reagirt, bringt man noch einen Ueberschuss hinzu und kocht das so erhaltene Gemisch ca. $^1/_4$ Stunde. Der zuerst gebildete schwarzbraune Niederschlag wird hierbei zimmtbraun. Das erhaltene zimmtbraune Pulver wurde zuerst durch Decantiren ausgewaschen und darauf, auf ein Filter gebracht, so lange mit kochendem Wasser gewaschen, bis das Filtrat nicht mehr mit Bleiacetat reagirte. Zuletzt wurde das Pulver bei 110°—120° getrocknet.

Die Analyse von drei verschiedenen Portionen gab folgende Resultate, der Formel Mn_3O_4 entsprechend:

I. 0,6505 Grm. lieferten beim Glühen 0,6225 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,579 Grm. oder 89,01% MnO. Der Verlust betrug 4,3%.

0,7445 Grm. brauchten 61,8 Ccm. $^1/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,04944 Grm. oder 6,64% wirks. Sauerstoff.

II. 0,7945 Grm. lieferten beim Glühen 0,7755 Grm. Mn_3O_4, entspr. 0,7213 Grm. oder 90,79% MnO. Der Verlust betrug 2,37%.

---

[1]) Ann. Chim. [3] **30**, 140.

0,2405 Grm. brauchten 20,4 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,01632 Grm. oder 6,79 % wirks. Sauerstoff.

III. 0,25 Grm. lieferten, in Salzsäure gelöst und nach Gibb's Verfahren gefällt, 0,451 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,2255 Grm. oder 90,2 % MnO.

0,34 Grm. verloren beim Glühen 0,012 Grm. oder 3,53 % Wasser.

0,302 Grm. brauchten 25,2 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,02016 Grm. oder 6,68 % wirks. Sauerstoff.

Gefunden:

	I	II	III
MnO	89,01	90,79	90,20 %
wirks. Sauerstoff	6,64	6,79	6,68 „
Wasser	4,30	2,37	3,53 „.

Das Verhältniss $\frac{MnO}{\text{wirks. Sauerst.}}$ wird für I = 3,01; für II = 3,01 und für III = 3,04. Alle drei Portionen sind also nach der Formel $Mn_3O_4 + xH_2O$ zusammengesetzt.

Das Resultat ist also, dass das übermangansaure Kali bei höherer Temperatur von Natriumsulfiden und Natriumhyposulfit zu Manganoxyduloxyd reducirt wird.

B. Einwirkung bei niedriger Temperatur.

Einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung vom Kaliumpermanganat wurde unter stetigem Umrühren die oben erwähnte Sulfidlösung in kleinen Portionen zugesetzt. Doch ist zu beachten, dass man nicht mehr Sulfidlösung zugiebt, als dass die Flüssigkeit noch zuletzt eine ganz schwach rothe Farbe vom Permanganat behält. Der Niederschlag wird ganz wie der vorige gewaschen und zuletzt bei 79°, auf einer Glasplatte ausgebreitet, getrocknet. Das Pulver enthält noch kleine Mengen von Natrium.

Die Analyse gab folgende Resultate:

0,288 Grm. lieferten nach Gibb's Verfahren 0,336 Grm. $Mn_2P_2O_7$, entspr. 0,168 Grm. oder 58,33 % MnO.

0,161 Grm. brauchten 26,3 Ccm. $^2/_{10}$ normales Natriumhyposulfit, entspr. 0,02104 Grm. oder 13,06 % wirks. Sauerstoff.

Das Verhältniss $\frac{MnO}{\text{wirks. Sauerst.}} = \frac{0,821}{0,816}$; also ist das Mangan in Superoxyd übergeführt.

Das Resultat ist also, dass das übermangansaure Kali in Lösung und bei niedriger Temperatur von Natriumpolysulfiden zu Mangansuperoxyd reducirt wird.

Die Versuche sind in dem chemischen Laboratorium der Kgl. landwirthschaftl. Hochschule ausgeführt worden; ich spreche hiermit dem Director desselben, Herrn Dr. O. T. Christensen, meinen wärmsten Dank aus nicht allein für das Interesse, welches er dieser kleinen Arbeit entgegengebracht, sondern auch für die Bereitwilligkeit, mit der er das nöthige Material zu meiner Disposition gestellt hat.

Kopenhagen, im Februar 1892.

Untersuchungen aus dem Laboratorium der Universität Freiburg i. B.

CIV. Ueber das Ortho-Oxäthyl-ana-Acetylamidochinolin (Analgen);

von

G. N. Vis.

Den Angaben von Fischer und Renouf zufolge[1]) liefert das o-Oxychinolin beim Kochen in alkoholischer Lösung mit 1 Mol. Aetznatron und 1 Mol. Bromäthyl den Aethyläther. Verfasser erhielten auf diese Weise bis zu 80% Ausbeute, welche jedoch mit den nachher folgenden Mengenverhältnissen bedeutend gehoben wird. Von den sonst üblichen Aetherbildungsmethoden führt keine zum Ziele. So z. B. entsteht keine Spur des Aethers, wenn o-Oxychinolin mit ätherschwefelsaurem Kali 8 Stunden lang gekocht wird; ebenso wenig führt Einleiten trockner Salzsäure in die absolut alkoholische Lösung des Oxychinolins zum Aether. Wahrscheinlicher und ausgiebiger erschien die Umsetzung des Silbersalzes des o-Oxychinolins mit Halogenalkyl. Ueber die Darstellung einer Silberverbindung des o-Oxychinolins haben Fischer und Renouf berichtet. Dieselben erhielten beim Zusatz von Silbernitrat zur ammoniakalischen Lösung des o-Oxychinolins einen gelben Körper; in einigermassen concentrirter Lösung aber fällt ein grünes, in Nadeln krystallisirendes Produkt aus

[1]) Ber. 17, 759.

von offenbar nicht constanter, wahrscheinlich folgender Zusammensetzung: $C_9H_6NOAg + C_9H_6NOH$. Diese Formel verlangt 27,20% Silber.

Gefunden wurde:

1. 0,3045 Grm., mit Königswasser oxydirt, gaben 0,1085 Grm. Chlorsilber = 0,0817 Grm. Silber = 26,83%.

2. 0,2200 Grm., mit Königswasser oxydirt, gaben 0,0775 Grm. Chlorsilber = 0,0583 Grm. Silber = 26,51%.

3. 0,1655 Grm. mit Salpetersäure im Rohr oxydirt, unter Zusatz von Bromkalium, gaben 0,0760 Grm. Bromsilber = 0,0437 Grm. Silber = 26,40%.

Die Silberverbindung verliert lufttrocken beim Erhitzen auf 100° nicht an Gewicht. Beim längeren Erhitzen auf 110° bis 120° tritt allmählich Zersetzung und damit Gewichtsverlust ein. Der Zersetzungspunkt liegt bei 160°. Eine andere Silberverbindung des o-Oxychinolins, $(C_9H_6OHN)_2AgNO_3$, erhält man bei Zusatz von Silbernitrat zur alkoholisch-wässrigen Lösung von o-Oxychinolin. Der Körper zersetzt sich bei 180° unter Schwarzfärbung, durch heisses Wasser unter Freiwerden von Oxychinolin.

Silberbestimmung: 0,2040 Grm. gaben, im Rohr mit Salpetersäure und Bromkalium erhitzt, 0,0800 Grm. Bromsilber = 0,0460 Grm. Silber = 22,55%.

Der Silbergehalt obiger Formel berechnet sich auf 20,85%. Dass beide Silbersalze nicht im Stande sind, einer glatten Aetherbildung mit Aethylbromid zu unterliegen, liegt auf der Hand, und es bleibt somit die Darstellungsmethode von Fischer und Renouf bei Anwendung folgender Mengenverhältnisse die beste:

Man erhält aus 100 Grm. o-Oxychinolin über 100 Grm. Aethyläther, wenn man dasselbe in 500 Grm. 96 procent. Alkohol löst und zu dieser Flüssigkeit 40 Grm. Natronhydrat (= $1^1/_2$ Mol.), in 40 Grm. Wasser gelöst, setzt. Zu der abgekühlten Flüssigkeit, aus welcher sich dann o-Oxychinolinnatrium ausgeschieden hat, fügt man auf einmal 110 Grm. Bromäthyl (also ebenfalls $1^1/_2$ Mol.) und erhitzt 5 Stunden, zuerst vorsichtig, später energischer auf dem Dampfbade. Die Anwendung eines Quecksilberverschlusses ist zu empfehlen. Aus der jetzt rothbraunen Masse wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand am besten direct im Kolben mit Aether zwei- bis dreimal aus-

gekocht. Die vereinigten Extracte werden der Destillation unterworfen, wobei zunächst Aether, dann etwas Alkohol und Wasser und zum Schluss zwischen 282° und 286° der o-Oxychinolinäthyläther, welcher sofort rein ist und zu weiteren Reactionen benutzt werden kann.

Da Fischer und Renouf seit einigen Jahren das Studium der Derivate dieses Körpers haben ruhen lassen, so glaubte ich dasselbe aufnehmen zu können, zumal da der Aethyläther das Ausgangsmaterial zu einem von mir gewünschten Körper bildete.

Zur Charakterisirung des Aethers sei folgendes noch gesagt: derselbe bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel mit vollständig basischen Eigenschaften; das salzsaure, schwefelsaure, salpetersaure und essigsaure Salz bildet leicht lösliche Krystalle. Diese Salze werden entweder durch Eindampfen der Lösung des Aethers in den betreffenden Säuren oder durch Zusatz der Säuren zu der ätherischen Lösung des o-Oxäthylchinolins gewonnen. In Alkohol und Schwefeläther ist das o-Oxäthylchinolin leicht löslich, schwer in Wasser. Mit ungespanntem Dampf ist der Aether nur schwer flüchtig und scheidet sich aus dem Destillat bei Zimmertemperatur nicht aus.

o-Oxäthylchinolin-Silbernitrat.

Mit Silbernitrat bildet der in Alkohol gelöste Aether ein in weissen Nädelchen krystallisirendes Doppelsalz von der Formel $C_9H_6OC_2H_5N.AgNO_3$.

Silberbestimmung: 0,1950 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0,0815 Grm. Chlorsilber = 0,0613 Grm. Silber = 31,44 %. Auf obige Formel berechnen sich 31,49 % Silber. Das Doppelsalz fängt bei 120° an sich zu zersetzen und schmilzt vollständig bei 145°.

o-Oxäthylchinolin-Platin-Doppelsalz.

Die salzsaure Lösung des Aethers giebt mit Platinchloridlösung sofort eine gelbrothe Fällung des in mikroskopischen Nädelchen krystallisirenden Platin-Doppelsalzes; dasselbe scheidet sich aus heissen, sehr verdünnten Lösungen in compacten Kryställchen aus. Die Platinbestimmung ergab:

0,2105 Grm. verloren beim Trocknen bei 120° 0,0005 Grm. und ergaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0545 Grm. Platin = 25,95 %. Berechnet: 25,82 % Platin.

o-Oxäthylchinolin-Jodäthylat.

Der Aether verbindet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Jodäthyl; zur vollständigen Bindung wird noch kurze Zeit auf 100° im Rohr erhitzt, der Inhalt mit heissem Wasser ausgezogen und erkalten gelassen. Es resultiren dabei derbe, gelb gefärbte Krystalle vom Schmelzp. 168°—169°, welche in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem ziemlich schwer löslich sind.

Analyse: 0,2370 Grm. gaben 0,1680 Grm. Jodsilber = 0,0908 Grm. J = 38,31 % Jod.

Berechnet für $C_9H_6OC_2H_5N \cdot JC_2H_5$: 38,60 % Jod.

o-Oxäthylchinolin-Chloräthylat.

Dasselbe wird durch Umsetzung mit Chlorsilber aus dem Jodäthylat in wässriger Lösung erhalten und bildet lichtgelb gefärbte, bei 125°—127° schmelzende Kryställchen, welche in Wasser sehr leicht löslich sind.

Analyse: 0,1880 Grm. gaben 0,1120 Grm. Chlorsilber = 0,0277 Grm. Cl = 14,73 % Chlor.

Berechnet für $C_9H_6OC_2H_5N \cdot C_2H_5Cl$: 14,94 % Chlor.

o-Oxäthylchinolin-Chloräthylat-Platinchlorid.

Dasselbe fällt auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung des Chloräthylats in kleinen, orange gefärbten Kryställchen aus, welche 24 % Platin enthalten.

0,1900 Grm. gaben beim Glühen bis zum constanten Gewicht 0,0456 Grm. Platin = 24 %.

Berechnet für $(C_9H_6OC_2H_5 \cdot C_2H_5HCl)_2PtCl_4$: 24,11 %.

Nitrirung des o-Oxäthylchinolins.

1 Vol. Aether wird langsam und unter Abkühlung mit Eiswasser in 4 Vol. concentrirter Salpetersäure (Spec. Gew. 1,52) eingetragen und nach vollständigem Eintragen das Nitrirungsgemisch noch kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Unterlässt man die Erwärmung, so ist die Nitrirung nur sehr unvollständig, zu langes Erwärmen lässt sich leicht an der damit verbundenen Oxydation und Entwicklung von salpetriger Säure erkennen. Die Nitrirung durch verdünntere Salpetersäure auszuführen oder durch Schwefelsäure zu unterstützen, ist unzweckmässig, da sich im letzten Falle viel von dem später zu

beschreibenden Dinitroprodukt bildet. — Das Reactionsgemisch wird in die dreifache Menge des der angewandten Salpetersäure entsprechenden Quantums Wasser gegossen, wobei sich in Form von mikroskopischen, gelben Nädelchen ein wenig

Dinitro-oOxäthylchinolin

ausscheidet. Der Körper ist nur in concentrirten Säuren löslich und wird daraus durch Wasser oder Alkalien gefällt, ohne durch einen Ueberschuss der letzteren wieder in Lösung zu gehen, was für die Anwesenheit der OC_2H_5-Gruppe spricht. Er schmilzt nicht einheitlich, anfangs bei 275° und liefert, in concentrirter Salzsäure gelöst und mit einer Lösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure versetzt, ein einheitlich krystallisirendes

Dinitro-o-Oxäthyl-Platin-Doppelsalz

von der Formel $(C_9H_4OC_2H_5(NO_2)_2N.HCl)_2PtCl_4 + 4H_2O$.

Analyse: 0,1945 Grm. verloren beim Trocknen bei 115°—120° 0,0150 Grm. Wasser = 7,71 %. Berechnet für 4 Mol.: 7,19 %. Der Rest, 0,1795 Grm. trockne Substanz, hinterliess beim Glühen 0,0375 Grm. Platin = 20,89 % Platin. Berechnet für das wasserfreie Produkt: 20,91 % Platin.

Beim Liegen an feuchter Luft zersetzt es sich unter Abscheidung des Dinitroproduktes, in der Hitze erst über 300°. Nach Abfiltriren des Dinitroproduktes setzt man so viel Wasser zum Filtrat, dass das Volum, beim Nitriren von 100 Grm. Aether, ca. 3 Lit. beträgt, kühlt eventuell und lässt längere Zeit stehen, da das sich ausscheidende Produkt, wie manche Chinolinderivate, leicht übersättigte Lösungen bildet. Wie die Ausbeute lehrt, ist diese verdünnte Salpetersäure am geeignetsten, eine fast vollständige Ausscheidung zu erzielen. Ist diese erfolgt, so saugt man den Krystallbrei auf dem Wittschen Filter ab, wäscht mit wenig eiskaltem Wasser nach und löst dann das Produkt in warmem Wasser auf. Bei Zusatz von Ammoniak oder Soda fällt aus dieser Lösung

ana-Nitro-ortho-Oxäthylchinolin

in mikroskopischen, gelben Nädelchen sofort und vollständig aus. Zur vorläufigen Feststellung, ob nicht hier ein Gemisch isomerer Körper vorlag, wurde ein Theil des salpetersauren Salzes (denn daraus besteht die Ausscheidung aus dem verdünnten Nitrirungsgemisch) in Wasser gelöst und fractionirt

mit Ammoniak gefällt, und zwar in 3 Portionen. Die Fällung I zeigte nach Auswaschen und Trocknen den Schmelzp. 128°, welcher auch beim Umkrystallisiren aus Alkohol nicht erhöht werden konnte; das aus Alkohol zuerst wie zuletzt sich ausscheidende Produkt schmolz bei 128°. Fällung II, ebenfalls bei ungenügendem Ammoniakzusatz, verhielt sich genau gleich, während die III. und letzte Fällung den Schmelzp. 127½° hatte, welcher aber durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 128° gebracht werden konnte. Die Möglichkeit des Vorhandenseins isomerer Produkte ist also so gut wie ausgeschlossen, was auch später aus den Derivaten des Nitroprodukts hervorgeht. Es war übrigens kaum ein zweites Produkt zu erwarten, da das Chinolin beim Nitriren ortho- und ana-Nitrochinolin liefert und sich diese Orientirungskraft des Stickstoffatoms in den Derivaten wiederfindet; die Ortho-Stellung war in dem vorliegenden Falle bereits besetzt, und es blieb also nur noch die für die Nitrogruppe leicht zugängliche ana-Stellung übrig. Im Folgenden soll auch bewiesen werden, dass dieses bei 128° schmelzende Nitroprodukt die Nitrogruppe thatsächlich in der ana-Stellung enthält.

Das Nitroprodukt ist in Wasser ganz unlöslich: 0,2 Grm. in Salzsäure gelöst, die Lösung auf 500 Ccm. gebracht und mit Ammoniak versetzt, scheiden sich wieder aus. In heissem Alkohol löst es sich leicht, in kaltem schwer. Der Körper ist basischer Natur, bildet Salze, welche mit Wasser nicht dissociiren und alle bis auf das salpetersaure Salz leicht löslich sind.

Das Nitrat krystallisirt in 2 Formen: beim schnellen Ausscheiden in mikroskopischen Nadeln, beim langsamen Eindunsten der Lösung in gut ausgebildeten Säulen, welche bei 100° schmelzen. Das Chlorhydrat bildet weisse Nädelchen, welche in Lösung auf Zusatz von Platinchlorid sofort eine Fällung des a-Nitro-o-Oxäthylchinolin-Platindoppelsalzes geben. Es sind mikrokrystallinische, federartig verzweigte Nädelchen, welche sich bei 248° unter starkem Aufschäumen zersetzen.

Die Analyse gab 23,0% Platin. 0,1895 Grm. hinterliessen beim Glühen 0,0435 Grm. Platin. Berechnet für

$(C_9H_5NO_2OC_2H_5N.HCl)_2PtCl_4$: 23,1%.

a-Nitro-o-Oxäthylchinolin-Jodäthylat.

Der Nitroäther, mit Jodäthyl im Rohr auf 150° während einiger Stunden erhitzt, geht nur unvollständig in das Additionsprodukt über, der Rückstand liefert nach Ausziehen mit Wasser und nochmaliger Behandlung mit Jodäthyl das nämliche Additionsprodukt. Dasselbe wird unter allen Umständen nur schwer und unvollständig gebildet. Aus dem wässrigen Extract scheidet es sich nach starkem Einengen in braunen, glänzenden Nadeln ab.

Die Jodbestimmung gab einen Jodgehalt von 27,05%, was auf die Formel $C_9H_5NO_2OC_2H_5N.JC_2H_5 + 5H_2O$ stimmt. Dieselbe verlangt 27,37% Jod. 0,1050 Grm. gaben 0,0525 Grm. Jodsilber = 0,0284 Grm. Jod = 27,05%.

a-Nitro-o-Oxäthylchinolin-Jodmethylat.

Wie öfters beobachtet, wirkt das Jodmethyl bedeutend leichter ein, so auch auf den Nitroäther. Nach dem Einschmelzen des Nitroproduktes mit Jodmethyl und zweistündigem Erhitzen findet sich im Rohr ein Kuchen, aus rothen Krystallen bestehend, welcher sich nach dem Verjagen des überschüssigen Jodmethyls bis auf einen unwesentlichen Rest des Nitroprodukts (Schmelzp. 128°) vollständig in Wasser löst. Aus der Lösung krystallisiren nach dem Einengen zweierlei Krystalle, ziegelrothe und gelbe, welche beide einen Schmelzpunkt von 150° zeigen, nur mit dem Unterschiede, dass die gelben Krystalle zwischen 80° und 90° sich roth färben. Es führte mich dieses gleich zu der Vermuthung, dass die gelben Krystalle eine wasserhaltige Modification des Additionsproduktes darstellten, was sich als richtig erwies. Krystallisirt man diese aus Alkohol um, so resultirt das rothe Salz; die rothen Krystalle, aus Wasser schnell krystallisirt, liefern die gelbe, wasserhaltige Modification. Man kann beide Sorten sowohl in kleinen Nädelchen, als auch in compacten Krystallen erhalten, je nachdem man schnell oder langsam krystallisiren lässt. Aus Wasser bilden sich nur dann die rothen Krystalle, wenn stark übersättigte Lösungen sich langsam abkühlen.

Wasser- und Jodbestimmung:

0,1875 Grm. des lufttrocknen rothen Salzes erlitten bei 3 stündigem Erhitzen auf 100° keinen Gewichtsverlust.

0,3610 Grm. des lufttrocknen gelben Salzes verloren beim Erhitzen

auf 100° bis zum constanten Gewicht 0,0345 Grm. = 9,55%. Berechnet für $C_9H_5OC_2H_5NO_2N.CH_3J + 2H_2O$: 9,07%.

0,1875 Grm. des rothen Salzes + 0,1740 Grm. des getrockneten gelben Salzes gaben 0,2320 Grm. Jodsilber = 0,1253 Grm. Jod = 34,66%.

Berechnet für $C_9H_5OC_2H_5NO_2N.CH_3J$: 35,28% Jod.

Stellungsnachweis der Nitrogruppe in a-Nitro-o-Oxäthylchinolin.

Die Versuche gingen zunächst darauf hinaus, die Oxäthylgruppe durch Chlor oder Brom zu ersetzen, da sowohl das o-Chlor-a-Nitrochinolin, wie auch die entsprechende Bromverbindung im hiesigen Laboratorium auf andere Weise hergestellt worden waren. Mit Phosphorpentachlorid, resp. -bromid trat zwar eine Reaction ein, aber die gewünschten Verbindungen waren nicht entstanden, vielmehr zeigte sich immer ein die Haut stark gelb färbendes Produkt, offenbar Oxynitrochinolin, was aus derselben Eigenschaft dieses später zu beschreibenden Körpers hervorgeht. Auch durch Einwirkung von Natronlauge in der Wärme resultirt diese Verbindung, jedoch unvollständig. Glatt entsteht aus dem Nitroäther das Oxynitrochinolin durch Einschliessen mit der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr und Erhitzen auf 180° - 190° während einiger Stunden.

Der Röhreninhalt besteht dann aus einem bräunlichen, krystallinischen Inhalt, während auf der Salzsäure das Chloräthyl schwimmt. Beim Oeffnen der Röhre versiedet dasselbe; der Krystallkuchen erwies sich als schwer löslich in Wasser, er wurde ausgewaschen, wobei im Filtrat und Waschwasser noch ein wenig der Oxäthylverbindung nachgewiesen werden konnte. Der Rückstand auf dem Filter stellte das salzsaure Salz des Oxynitrochinolins dar, welches durch Lösen in heissem Wasser und Fällen mit Sodalösung das freie Oxynitrochinolin als bräunliche Flocken lieferte.

Aus Alkohol krystallisirt das

o-Oxy-a-Nitrochinolin

in büschelförmig an einander gelagerten Nädelchen, welche bei 178° schmelzen. Durch Sublimation blieb der Schmelzpunkt gleich. In heissem Alkohol ist es leicht, in kaltem schwer löslich. In Wasser löst es sich kaum auf. Der Körper ist sowohl Base als Säure, d. h. er löst sich mit gleicher Leichtig-

keit in verdünnten Säuren, als in Alkalien.[1]) Das salzsaure Salz bildet, aus Alkohol krystallisirt, weingelbe Nädelchen, welche bei 235° anfangen, sich zu bräunen, und bei 258° vollständig zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzen sind. Es ist schwer löslich in concentrirter Salzsäure. Das Ammoniumsalz scheidet sich beim Einengen der ammoniakalischen Lösung des Oxynitrochinolins in braunen Nädelchen aus. Im Schmelzpunktbestimmungsröhrchen erhitzt, wird dasselbe allmählich heller, während ein im oberen Ende des Röhrchens angebrachter feuchter Lackmuspapierstreifen sich blau färbt. Bei 178° tritt Schmelzung ein. Das Ammoniaksalz dissociirt also bei höherer Temperatur; dieselbe Zersetzung tritt beim längeren Liegen bei 100° ein. Das Kupfer- und Bleisalz fällt als unlösliche, gelbe Masse aus, Silbernitrat bewirkt in alkoholischen Lösungen einen bräunlichgelben, flockigen Niederschlag. Dem o-Oxy-a-Nitrochinolin ist eine hohe Sublimationsfähigkeit eigen, indem es bei dieser Operation immer in schönen, glänzenden, fast weissen Nadeln vom Schmelzp. 178° erhalten wurde.

Die salzsaure Lösung giebt mit Platinchlorid sofort einen in kleinen Nädelchen krystallisirenden bräunlichgelben Niederschlag von

o-Oxy-a-Nitrochinolin-Platindoppelsalz.

Aus verdünnten Lösungen krystallisirt dasselbe in langen, gut ausgebildeten Nadeln. Zersetzungspunkt über 350°. Dieselben entsprechen der Formel:

$$(C_9H_5OHNO_2N.HCl)_2PtCl_4 + 3H_2O.$$

---

[1]) In dieser Richtung zeigt es eine auffallende Aehnlichkeit mit dem Oxynitrochinolin, welches Weidel und Hazura (Mon. f. Chem. 3, 773) aus Oxydationsprodukten des Cinchonins durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure erhielten. Auch das später zu beschreibende eigenthümliche Verhalten des Ammoniumsalzes ist beiden eigen, sodass man fast zu dem Schlusse kommen möchte, beide wären gleich, wenn nicht Weidel und Hazura für ihr Oxynitrochinolin einen Schmelzpunkt über 300° angegeben hätten.

Ohne Frage ist obiges Nitroprodukt identisch mit dem Oxynitrochinolin, welches Schmitt und Engelmann aus ihrer Nitrooxychinolincarbonsäure (durch Nitriren von Oxychinolincarbonsäure erhalten) gewannen, welchem Produkt Verf. auch den Namen o-Oxy-a-Nitrochinolin beilegen, jedoch den Schmelzp. 178° angeben. (Ber. 20, 2693.)

0,2325 Grm. lufttrocknes Salz verloren beim Trocknen bei 125° bis zum constanten Gewicht 0,0170 Grm. Wasser = 7,2 %. Berechnet 6,4 %.

0,2155 Grm. des trocknen Salzes hinterliessen beim Glühen 0,0530 Grm. Platin = 24,59 %. Berechnet für die wasserfreie Formel: 24,77 %.

Eigentlicher Stellungsnachweis.

Wie schon angedeutet, war die Nitrogruppe in dem Nitroäther, sowie in dem daraus hervorgegangenen Oxynitrochinolin in der ana- resp. para-Stellung zur OC_2H_5- (resp. OH-) Gruppe zu erwarten. Das Lippmann'sche[1]) o-Oxy-a-Nitrosochinolin bot ein günstiges Material zur Beweisführung obiger Behauptung, indem Lippmann durch die Ueberführbarkeit der aus der Nitrosoverbindung (welche durch Nitrosiren des o-Oxychinolins entstanden war) hervorgegangenen Amidoverbindung in das Chinochinon die para-Stellung beider Substituenten, mit anderen Worten die ana-Stellung der Nitrosogruppe, nachgewiesen hatte. Nach dem angegebenen Verfahren lässt sich die Nitrosoverbindung leicht rein erhalten; ich versuchte nun, durch Oxydation zu der entsprechenden Nitroverbindung zu gelangen, welche, wenn obige Behauptung richtig wäre, mit dem schon beschriebenen Oxynitrochinolin identisch sein müsste.

Durch concentrirte Salpetersäure wird das Oxynitrosochinolin offenbar in ein Oxydinitrochinolin verwandelt, beim Eingiessen der Reactionsmasse in Wasser fiel sofort ein gelbes Produkt aus, auf dessen eingehende Untersuchung ich jedoch verzichtete. Das Produkt löst sich in verdünnter warmer Kalilauge auf, und beim Erkalten scheiden sich Nädelchen aus; der Körper zeigt das Verhalten des von Strauss[2]) beschriebenen Gemisches von Mono- und Dinitro-Oxychinolin, von welchem man aber, da nun festgestellt ist, dass das o-Oxy-a-Nitrochinolin sich leicht in verdünnten Laugen oder Säuren löst, annehmen muss, dass ausschliesslich ein Dinitrooxychinolin vorlag. Nachdem nachgewiesen war, dass mit concentrirter Salpetersäure das gewünschte Nitroprodukt nicht entsteht und einige Versuche mit verdünnter Salpetersäure keine reinen Resultate gaben, oxydirte ich 5,2 Grm. des Oxynitrosochinolins, nachdem die genügende Menge Kalilauge zugesetzt war, mit

[1]) Wien. Mon. 10, 794. [2]) Das. 3, 542.

20 Grm. Ferridcyankalium. Durch Berlinerblaubildung des Reactionsgemisches mit Eisenchlorid konnte eine sofortige Oxydation nachgewiesen werden.

Die Oxydation wurde durch längeres Erwärmen auf dem Wasserbade vollendet, und alsdann die Flüssigkeit mit Salzsäure angesäuert und heiss filtrirt. Das Filtrat, mit kohlensaurem Natron übersättigt, schied reichliche Mengen eines braunen, flockigen Körpers ab, welcher abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und sublimirt wurde.

Das Sublimat bestand aus fast weissen Nädelchen vom Schmelzp. 178°. Die weitere Identificirung dieses Oxynitrochinolins mit dem aus dem Oxäthylnitrochinolin erhaltenen wurde durch das Ammoniaksalz, welches in Bezug auf Dissociation, durch das salzsaure Salz, welches im Schmelzpunkt, und das Platindoppelsalz, welches durch die charakteristische Krystallisation in jeder Beziehung vollständig das Gleiche zeigte, dargethan.

Es unterliegt somit keinem Zweifel, dass beide Körper identisch sind, dass also die ana-Stellung für die Nitrogruppe im Oxäthylnitrochinolin nachgewiesen ist, vorausgesetzt, dass das Lippmann'sche Chinon wirklich die beiden Sauerstoffatome in para-Stellung enthält. Wenn auch die Bildung eines orthoständigen Chinons, resp. der Eintritt der Nitrosogruppe in die meta-Stellung (ortho-Stellung zum Hydroxyl) ziemlich ausgeschlossen ist, so führte ich dennoch das Oxynitrochinolin in das bekannte

o-Chlor-a-Nitrochinolin

über. Claus und Schoeller zeigten nämlich, dass beim Nitriren des o-Chlorchinolins (gewonnen aus o-Chloranilin) nur ein Nitroprodukt entstand, welches die Nitrogruppe in ana-Stellung enthält. Der Beweis wurde durch Ueberführung des Chlornitrochinolins in das o-a-Dichlorchinolin vom Schmelzp. 94° erbracht. Mischt man das Oxynitrochinolin mit einem Ueberschusse an Phosphorpentachlorid, so entsteht bei 230°, nachdem schon viel Phosphorpentachlorid sublimirt ist, eine Reaction. Beim Behandeln der Masse mit verdünnter Salzsäure blieb ein Wenig zurück. Das Filtrat gab auf grossen Wasserzusatz eine Ausscheidung gelber, mikroskopischer Nädelchen, welche aus Alkohol umkrystallisirt, sofort den Schmelzp. 145° zeigten,

übereinstimmend mit demjenigen, welchen Claus und Schoeller für das o-Chlor-a-Nitrochinolin angeben.

Die Reduction des Nitrokörpers wurde in verschiedener Weise versucht, jedoch war bei diesen Versuchen das Endresultat dasselbe, nämlich

o-Oxäthyl-a-Amidochinolin.

Es ist gleichgültig, ob man mit viel oder mit wenig Zinn resp. Zinnchlorür und Salzsäure reducirt; es konnte bei keinem Versuch ein Körper aufgefunden werden, welcher Wasserstoff am Pyridinring gelagert enthielt. Man führt die Reduction in üblicher Weise aus, muss aber immer für einen grossen Ueberschuss des Reductionsmittels Sorge tragen, da sich sonst bald neben dem in gelben Nädelchen krystallisirenden Zinndoppelsalz des Amidoäthers das rothe Zinndoppelsalz des Nitroäthers ausscheidet, welches sich nur durch einen grossen Ueberschuss an Reductionsmitteln in das entsprechende Amidoderivat überführen lässt.

Das Zinndoppelsalz des Amidoäthers ist schwer löslich und wird abgesogen, das Zinn daraus mit Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat eingedunstet. Das so resultirende salzsaure Salz krystallisirt in rhombischen Blättchen vom Schmelzpunkt 235°. Hieraus macht man durch Lösen in Wasser und Sodazusatz das Amidoprodukt frei, welches nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen gelben Blättchen resultirt, welche bei 70° schmelzen und 1 Mol. Krystallwasser enthalten.

0,4140 Grm. verloren beim Trocknen bis zum constanten Gewicht 0,0385 Grm. H_2O = 9,30 % Wasser. Berechnet für $C_9H_5OC_2H_5NH_2N + H_2O$: 8,74 % Wasser.

Das getrocknete, wasserfreie Produkt schmilzt bei 114°. Es ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in kaltem schwer löslich, ebenso in Aether, noch schwerer in Benzol und fast gar nicht in Petroläther. In Alkohol und Säuren löst es sich leicht, in letzteren unter Salzbildung, wodurch intensiv gefärbte Lösungen entstehen.

Auf Zusatz von Platinchlorid zu der salzsauren Lösung des Amidoproduktes entsteht sofort ein Niederschlag von salzsaurem o-Oxäthyl-a-Amidochinolin-Platinchlorid. Dasselbe

bildet ein mikrokrystallinisches, gelbes Pulver, welches sich von 255° an unter Schwarzfärbung zersetzt. Die Analyse ergab die Formel $(C_9H_5OC_2H_5NH_2N.HCl)_2PtCl_4 + 3^1/_2H_2O$.

0,2725 Grm. lufttrockne Substanz gaben beim Trocknen bei 120°—130° bis zum constanten Gewicht einen Wasserverlust von 0,0200 Grm. = 7,4% Wasser. Berechnet für $3^1/_2$ Mol.: 7,4%. Ferner hinterliessen 0,2935 Grm. getrocknete Substanz beim Glühen 0,0720 Grm. Platin = 24,54%. Berechnet für die wasserfreie Formel: 24,90%.

Von den Salzen des Amidoäthoxychinolins sind die beiden salzsauren Salze erwähnenswerth. Das einfach salzsaure Salz scheidet sich beim Eindampfen der vom Schwefelzinn befreiten Lösung in rhombischen Blättchen aus, welche bei 235° schmelzen und sich im Wasser leicht mit intensiv rother Farbe lösen. Das doppelt salzsaure Salz fällt beim Einleiten von trockner Salzsäure in die ätherische Lösung des Amidoproduktes in Form eines schwach gelblich gefärbten, mikrokrystallinischen Krystallpulvers aus, welches sowohl durch Wasserzusatz unter Rothfärbung, wie auch durch Erhitzen in das einfach salzsaure Salz zerfällt. Beim Erhitzen tritt von 160° an Salzsäureabgabe ein, die Krystalle werden dunkler gefärbt und fangen bei 225° an zu schmelzen, während sie sich bei 235° unter Aufschäumen völlig zersetzen.

o-Oxäthyl-a-monoacetyl-amidochinolin. (Analgen.)

Das Acetylderivat entsteht auf verschiedene Weise, am schnellsten durch Kochen des wasserfreien Amidoproduktes mit Eisessig und Essigsäureanhydrid während einiger Minuten, bis die rothe Farbe des essigsauren Amidoproduktes in die gelbe des entsprechenden Acetylproduktes umgeschlagen ist. Jedoch lässt sich auch mittelst Eisessig allein durch längeres Kochen das Acetylprodukt gewinnen. Das salzsaure Salz giebt nach der üblichen Methode mit essigsaurem Natrium und Eisessig unter Zusatz von Essigsäureanhydrid ebenfalls das Gleiche. Ist mit Zinn oder Zinnchlorür das Nitroprodukt reducirt worden, so wird am einfachsten das Zinndoppelsalz getrocknet, mit der doppelten der berechneten Menge essigsaurem Natrium versetzt, die dreifache Menge Eisessig zugefügt und aufgekocht. Alsdann giebt man unter stetem Kochen und Schütteln soviel Essigsäureanhydrid zu, bis die rothe Farbe in Gelb umgeschlagen

ist, verdünnt dann das Reactionsgemisch mit dem zehnfachen Volumen Wasser, worauf das Zinn als basisches Salz ausfällt, lässt dieses absitzen und decantirt. Die Flüssigkeit wird alkalisch gemacht, und das gewonnene Acetylprodukt aus Wasser, eventuell unter Kohlezusatz umkrystallisirt, wobei es in schönen, schneeweissen Nadeln vom Schmelzp. 155° resultirt.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und fällt durch Wasser, in welchem er in der Kälte schwer löslich ist, aus. 1 Lit. Wasser löst bei Zimmertemperatur ca. 7 Grm. In säurehaltigem Wasser löst er sich unter Salzbildung auf, die Salzlösungen sind alle mehr oder minder intensiv gefärbt. Die Salze der organischen Säuren sind beständig und theilweise schwer löslich, die der anorganischen Säuren zersetzen sich, sowohl in freiem als in gelöstem Zustande unter Abspaltung der Acetylgruppe, schnell in der Wärme, langsam bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Elementaranalyse des bei 100° getrockneten Produktes gab stimmende Zahlen für die Formel $C_9H_5O_2H_5NHCOCH_3N$.

0,1920 Grm. gaben 0,4755 Grm. CO_2 = 0,1297 Grm. C = 67,56% Kohlenstoff (berechnet 67,83%) und 0,1060 Grm. H_2O = 0,0118 Grm. H = 6,14% Wasserstoff (berechnet 6,09%).

Setzt man zu der salzsauren Lösung Platinchlorid, so fällt je nach der Concentration das Platindoppelsalz in mikroskopische Nadeln oder in Form von schön ausgebildeten Prismen mit rhombischer Endfläche aus. Die Zersetzung fängt bei 215° an und ist bei 225° unter starkem Aufschäumen vollständig. Dem Doppelsalze kommt die Formel:

$$(C_9H_5OC_2H_5NHCOCH_3N \,.\, HCl)_2PtCl_4 + 2^1/_2H_2O \text{ zu.}$$

0,2095 Grm., lufttrocken, verloren beim Erhitzen auf 125°—130° bis zum constanten Gewicht 0,0100 Grm. Wasser = 4,8%. Berechnet für $2^1/_2$ Mol.: 4,9%. Die übrigbleibenden 0,1995 Grm. der getrockneten Substanz hinterliessen beim Glühen bis zum constanten Gewichte 0,0450 Grm. Platin = 22,55%. Berechnet für das lufttrockne Salz: 22,50% Platin.

Das o-Oxäthyl-a-monoacetylamidochinolin, früher Phenacetochinolin, nunmehr Analgen genannt, besitzt einerseits als Chinolinderivat, andererseits als ein die Oxäthyl- und acetylirte Amidogruppe enthaltender Körper hervorragende Wirkungen als Antineuralgicum und setzt in Dosen von $^1/_2$ bis 1 Grm.

die Fiebertemperatur bedeutend herab. Ausserdem hat sich durch vielfache Versuche die interessante Thatsache ergeben, dass der Körper in Fällen von Arthritis urica, sowie Arthritis deformans geradezu als ein Specificum anzusehen ist.

Aufschlüsse über die Nichtgiftigkeit und die Unschädlichkeit auf die Nierenthätigkeit wurden durch Futterversuche an Hunden erhalten. Gaben von 3 Grm., einen um den andern Tag während mehrerer Wochen, bewirkten ein vollständiges Ausbleiben von anormalen pathologischen Bestandtheilen im Harn. Durch subcutane Injection des frisch bereiteten schwefelsauren Salzes wurde festgestellt, dass die tödtliche Dosis bei Meerschweinchen $2^1/_2$ bis 3 Grm. pro Kilo Körpergewicht beträgt; die Thiere erlagen dann nach 10–15 Stunden einem Starrkrampfe.

Von dem Schicksal des Aethoxyacetylamidochinolins im menschlichen Organismus überzeugte ich mich durch Selbstversuche und gelangte dabei zu folgendem Resultat: Entweder wird das Molekül ganz zerstört oder es findet nur eine Abspaltung der Acetylgruppe statt. Unter welchen Bedingungen das Eine, unter welchen das Andere eintritt, war mir nicht möglich festzustellen. Im ersten Falle findet sich im Harn nichts von dem Chinolinderivat vor. Lange fortgesetzte und genaue Untersuchungen zur Auffindung von Pyridindicarbonsäure oder sonstigen denkbaren Resten des Ausgangsproduktes verliefen im negativen Sinne. Im zweiten Falle, bei Abspaltung der Acetylgruppe ist der Harn stets dunkel gefärbt, welche Färbung durch das freigewordene Amidoprodukt hervorgerufen wird, indem es mit den Säuren des Harns diese intensive Färbung erzeugt. Hiervon überzeugte ich mich auf zweierlei Art. Erstens durch Zusatz von o-Aethoxyl-a-Amidochinolin zu normalem Harn. Es tritt dann nach Umschütteln und event. Erwärmen die intensive Färbung auf, welche je nach dem Zusatze von Lichtroth zu Dunkelroth schwankt. Zweitens durch Isolirung des Amidokörpers aus dem Harne nach Einnahme des Acetylproduktes. Durch Sodazusatz schlägt die zuerst rothe Farbe in Gelb um; es wird mit Aether ausgezogen, der Extract getrocknet und eingedunstet. Zwar gewinnt man den Amidokörper so nicht in ganz reinem Zustande, jedoch ist seine Anwesenheit unverkennbar. Oder man kann zum

Nachweise des Amidokörpers den Harn mit Soda schwach alkalisch machen und Chlorkalklösung zusetzen. Es entsteht dann die für das Aethoxyamidochinolin charakteristische lichtrosenrothe Färbung, welche beim längeren Stehen allmählich, beim Erhitzen sofort schwindet. Eine weitere Reaction zum Nachweise des Aethoxyamidochinolins im Harn besteht in Folgendem:

Der Harn wird mit Salzsäure angesäuert, worauf die Farbe heller wird, es wird Eis zugesetzt und einige Körnchen Natriumnitrit, worauf die Farbe hellgelb wird. Die so vorbereitete Flüssigkeit setzt man zu einer alkalischen R-Salzlösung, es tritt dunkelkirschrothe Färbung ein.

CV. Ueber den α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther und einige Derivate desselben;

von

P. Heermann.

Im Anschluss an meine Untersuchungen über Nitroderivate des α-Naphtoläthyläthers[1]) habe ich den α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther dargestellt und genau untersucht. Derselbe ist kürzlich von Grandmougin und Michel[2]) erwähnt und speciell auf seine Farbstoffbildung geprüft, im Uebrigen jedoch nicht näher beschrieben worden.

Der α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther wird durch Reduction der entsprechenden Nitroverbindung vom Schmelzp. 116° nach einer beliebigen Reductionsmethode, am besten jedoch (mit einer Ausbeute von 80%—90% der Theorie) — durch Reduction mit Eisenfeile und wenig Salzsäure erhalten. Die alkoholische Lösung der Base wird mit Salzsäuregas oder Schwefelsäure behandelt, wobei das entsprechende schwer lösliche Salz fast quantitativ gefällt wird.

Das salzsaure Salz krystallisirt in grossen, glänzenden

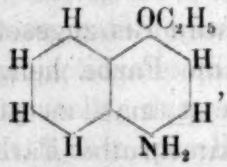
[1]) Dies. Journ. [2] 44, 238.

[2]) Ber. 25, 978.

Nadeln, welche leicht eine violette Färbung annehmen und deren Zersetzungspunkt bei ca. 275° liegt. Es ist in den meisten Lösungsmitteln sehr schwer löslich, am leichtesten in heissem Alkohol und Wasser, ist von grosser Beständigkeit und lässt sich unzersetzt sublimiren.

Das schwefelsaure Salz krystallisirt meist in Prismen und schmilzt bei ca. 240°.

Die freie Base



welche ausserordentliche Neigung besitzt, sich in Contact mit andern Körpern[1]) unter Zersetzung dunkelviolett zu färben, wird am besten durch Freimachen aus den Salzen vermittelst wässrigen kohlensauren Alkalis gewonnen. Durch Kochen mit Thierkohle und Krystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol wird sie in fast farblosen, feinen, zu filzartigen Gebilden zusammengesetzten Nädelchen gewonnen. Die Base besitzt den Schmelzp. 96°, wobei sie jedoch nur wachsweiche Consistenz annimmt. Beim Schmelzen tritt meist Violettfärbung auf.

	Berechnet:	Gefunden:
C	77,00	76,82 %
H	6,95	7,47 „
N	7,48	7,80 „.

Der Amidonaphtoläthyläther ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht und in Wasser nicht unbedeutend löslich, in conc. Salzsäure unlöslich. Er lässt sich bei gewöhnlichem Druck kaum unzersetzt sublimiren und noch weniger destilliren. Selbst im Vacuum unter einem Druck von 30 Mm. wird fast die ganze Masse unter Farbstoff- und Harzbildung zersetzt, während ein geringer Theil unzersetzt sublimirt.

Mit conc. Schwefelsäure giebt die Verbindung im ersten Augenblick eine Blaufärbung, welche beim Erwärmen in ein Grün umschlägt, und bei Wasserzusatz einem Schmutzig-Violett weicht.

---

[1]) Die einmal rein dargestellte Verbindung färbt sich jedoch durch trockne Luft und Licht nicht mehr violett.

Der Amidonaphtoläther lässt sich sehr schwer in seine Diazoverbindung überführen.

Lässt man Natriumnitrit auf die in verdünnter Salzsäure vertheilte Substanz bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so findet nur in ganz geringem Maasse die Bildung von α_1-Diazo-α_2-naphtoläthyläther statt; besser geht die Diazotirung bei ca. 60° (!) vor sich, indessen bleibt auch hier der grösste Theil des Ausgangsmaterials lange unverändert. Die Diazoverbindung geht in Lösung, während sich das unveränderte Salz flockenartig vertheilt. Dasselbe ist in diesem Falle blassviolett gefärbt und ist wohl der „blaue Niederschlag", den Grandmougin und Michel beim Diazotiren beobachtet haben[1]), wahrscheinlich auch zum grössten Theil unverändertes Salz, mit gefärbten Oxydationsprodukten verunreinigt. Die Diazoverbindung ist sehr beständig und lässt sich in wässriger Lösung selbst längere Zeit kochen, ohne eine wesentliche Veränderung zu erleiden, — eine Eigenschaft, welche, wie mir Hr. Dr. Gaess mittheilte, auch dem α_1-Diazo-β_1-naphtoläthyläther zukommt; mit Naphtolsulfosäuren liefert sie Farbstoffe, die von genannten Forschern eingehender studirt worden sind.[2]) Naphtochinonbildung wurde beim Diazotiren nicht beobachtet.

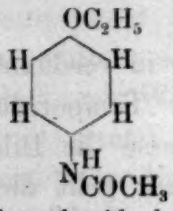
Monoacetylverbindung.

Die Acetylverbindung des Amidonaphtoläthyläthers entsteht ausserordentlich leicht. Schon nach wenigen Minuten setzen sich die Salze, mit entwässertem Natriumacetat, Eisessig und ein paar Tropfen Essigsäureanhydrid aufgekocht, quantitativ in die Monoacetylverbindung um. Diese ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Wasser sehr schwer löslich. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. 192°. In nicht völlig reinem Zustande haftet den Krystallen meist eine rosenrothe Färbung an. Eine Verbrennung ergab die Werthe:

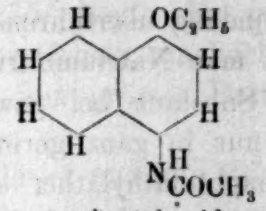
Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N \\ H \\ COCH_3 \end{matrix}$:		Gefunden:
C	73,36	73,19 %
H	6,59	6,88 „ .

[1]) Ber. 25, 980. [2]) Daselbst.

Seine dem Phenacetin ähnliche Constitution:

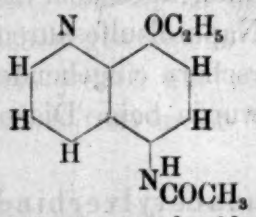


p-Acetylamidophenol-äthyläther = Phenacetin.



α_1-α_2-Acetylamido-naphtoläthyläther = Naphtacetin.[1])

legte den Gedanken nahe, ihn auf seine antipyretischen Wirkungen zu untersuchen. Dabei stellte sich heraus, dass das Naphtacetin neben seinen unzweideutig erkannten antipyretischen Wirkungen giftige Nebenwirkungen auf den menschlichen Organismus ausübt, den Magen und die Nieren anzugreifen scheint und Eiweiss im Harn auftreten lässt, so dass es in Folge dessen als Antipyreticum eine Anwendung nicht wird finden können. Es ist interessant, dass der dem Phenacetin und Naphtacetin entsprechende Chinolinabkömmling:



o-Oxäthyl-ana-monoacetylamidochinolin = Analgen (Chinacetin)

diese schlimmen Symptome nicht auftreten lässt, von Dr. Vis hierselbst vielmehr als ausgezeichnet antipyretisch wirkend erkannt worden ist (D.R.P. 60308). Es ist in der voraufgehenden Abhandlung einer näheren Besprechung unterworfen.

---

[1]) Ich bringe bei dieser Gelegenheit für die Verbindungen: I. Naphtoläthyläther, II. Amidonaphtoläthyläther, III. α_1-α_2-Acetylamidonaphtoläthyläther — der Kürze wegen — nach Analogie der correspondirenden Phenolabkömmlinge die Namen in Vorschlag: I. Naphtetol ($C_{10}H_7OC_2H_5$), II. Naphtetidin ($C_{10}H_6O_2H_5 . NH_2$), III. Naphtacetin $\left(C_{10}H_6\begin{matrix}OC_2H_5\\ N\begin{matrix}H\\ COCH_3\end{matrix}\end{matrix}\right)$. Die früher beschriebenen Nitroderivate des Naphtoläthyläthers würden danach „Nitronaphtetole", der unten beschriebene Diacetylamidonaphtoläthyläther „Acetylnaphtacetin", der Benzoylamidonaphtoläthyläther „Benzoylnaphtetidin" etc. benannt werden müssen.

Diacetylverbindung.

Beim Behandeln der Monoacetylverbindung oder der freien Amidoverbindung mit einer stärkeren Acetylirungsflüssigkeit oder reinem Essigsäureanhydrid entsteht leicht eine Diacetylverbindung des Amidonaphtoläthers. Diese zeichnet sich durch ihre schwerere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus; in Wasser ist sie fast unlöslich. Sie schmilzt bei 138° und krystallisirt in Blättchen oder Prismen von meist stahlgrauer Farbe.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\,COCH_3 \\ COCH_3 \end{matrix}$:	Gefunden:
C	70,89	71,22 %
H	6,27	6,64 „ .

Die eine der Acetylgruppen ist nur locker gebunden, indem sie beim Behandeln der Diacetylverbindung mit wässrigem Ammoniak oder Natron unter Bildung der Monoacetylverbindung herausgenommen wird. Letztere wird aus derselben (Diacetylverbindung) am besten so gewonnen, dass die Diacetylverbindung in Alkohol gelöst und mit wässrigem Ammoniak in der Wärme gefällt wird. Dabei fällt der Monoacetylamidonaphtoläther sofort rein krystallinisch aus.

Benzoylverbindung.

Zur näheren Charakterisirung des Amidonaphtoläthers wurde noch dessen Benzoylderivat dargestellt. Dieses wird glatt nach der gewöhnlichen Methode aus dem salzsauren Salz der Base, Benzoylchlorid und Natron erhalten. Es ist sofort rein, krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmelp. 214°—215° und zeichnet sich durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol aus.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für $C_{10}H_6 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N\,H \\ COC_6H_5 \end{matrix}$:	Gefunden:
C	78,34	78,21 %
H	5,84	6,35 „ .

Es war von Interesse festzustellen, wie sich der α_1-α_2-Amidonaphtoläthyläther beim Nitriren verhalten werde. Würde überhaupt eine Nitrirung ohne Oxydation möglich sein und wo würde die Nitrogruppe eingreifen?

Zu diesem Zwecke wurden Nitrirungen mit der Acetyl-, der Diacetyl- und der Benzoylverbindung angestellt. In keinem Falle verläuft die Nitrirung glatt, man möge die verschiedensten Salpetersäure-, verschiedene Eisessigconcentrationen und verschiedene Temperaturen wählen: es tritt nebenbei immer Naphtochinon, resp. Harz auf. Der Acetylamidonaphtoläther (Naphtacetin) wurde mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,36, 1,40, 1,42, 1,48 in Eisessiglösung in der Kälte und bei Zimmertemperatur behandelt. Die Resultate sind jedesmal fast die nämlichen.

Die Hauptmenge der zu nitrirenden Verbindung wird selbst bei den grössten Vorsichtsmassregeln in α-Naphtochinon verwandelt, welches durch seinen Schmelzpunkt, Geruch, Sublimation, Wasserdampfflüchtigkeit, Löslichkeitsverhältnisse und die Anilidoverbindung identificirt wurde. Daneben geht in untergeordneter Menge Nitrirung unter Bildung nur eines Nitrokörpers vor sich.

Oft liess sich eine anscheinend einheitliche Substanz vom Schmelzp. 175° erhalten, die sich aber bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge der Nitroverbindung mit dem Chinon erwies.

Der Schmelzpunkt des Nitroacetylamidonaphtoläthers liegt bei 221° und lässt sich diese Verbindung vom Naphtochinon leicht, dank der Löslichkeit des letzteren in heissem Wasser oder die leichtere Löslichkeit in Alkohol, trennen. Das Nitronaphtacetin ist in Alkohol nur schwer löslich und krystallirt aus demselben in feinen, gelben Nädelchen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die erwartete Zusammensetzung.

Berechnet für $C_{10}H_5\begin{smallmatrix}OC_2H_5\\NO_2\\H\\N\\COCH_3\end{smallmatrix}$:	Gefunden :
N 10,22	10,45 %.

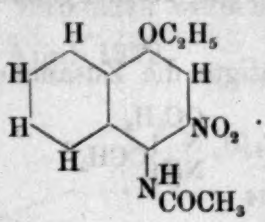
Acetylverbindung.

Ganz ähnlich wie das Naphtacetin in eine Diacetylverbindung übergeführt wird, so geschieht dasselbe leicht mit der Nitroverbindung. Bei energischer Einwirkung von Essigsäureanhydrid wird ein Diacetylamidonitronaphtoläthyläther (Nitroacetylnaphtacetin) gewonnen. Dieser schmilzt bei 143° und geht durch wässriges Ammoniak wieder glatt in die Monoacetylverbindnng vom Schmelzp. 221° über.

Zum Nachweis der Stellung des Stickstoffs wurde die Verbindung mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,135 im Rohre bei 180°—200° oxydirt, und auf solche Weise Phtalsäure erhalten, welche durch Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Krystallisation und ihr Anhydrid identificirt wurde. Somit ist nachgewiesen, dass die Nitrogruppe denselben Kern angegriffen hat, in dem bereits die Radicale Acetylamid und Oxäthyl enthalten sind.

Und dass ferner die Nitrogruppe die Stellung β_2 ($OC_2H_5 = \alpha_1$) und nicht β_1 eingenommen hat, ist nach den bei der Nitrirung des Phenacetins gesammelten Erfahrungen, wo sich ebenfalls eine Oxäthyl- und eine Acetamidogruppe in Parastellung zu einander befinden, — wahrscheinlich. Im Phenacetin geht nämlich, wie Autenrieth und Hinsberg[1]) neulich gezeigt haben, die Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetamidogruppe; im α_1-α_2-Amidonaphtol die Sulfongruppe, wie Seidel[2]) kürzlich zeigte, gleichfalls höchstwahrscheinlich in Orthostellung zur Amidogruppe (β_2 zu OH).

Abgesehen von diesem Analogiebeweis ist es mir gelungen, auf anderem Wege zu zeigen, dass sich die Nitrogruppe thatsächlich in Orthostellung zur Acetamidogruppe befindet und das Nitronaphtacetin die Formel besitzt:



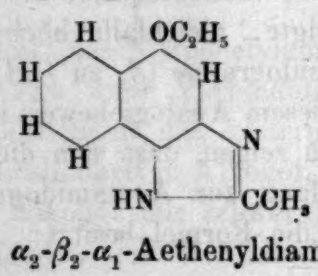
[1]) Arch. d. Phar. 229, 456.
[2]) Ber. 25, 427.

Falls sich nämlich die Nitrogruppe in Orthostellung zur Acetamidogruppe befindet, so muss die Verbindung bei energischer Reduction — wie wieder die neuen Arbeiten von Niementowski[1]) gezeigt haben — in eine Anhydrobase, Aethenyldiamidoverbindung oder Imidazol[2]) übergehen, welche sich durch ihren allgemeinen Habitus leicht von Amidoverbindungen unterscheiden lassen. Im anderen Falle, wenn sich die Nitrogruppe in Orthostellung zur Oxäthylgruppe befände, müsste bei der Reduction ein Amidonaphtoläther resultiren.

Die ausgeführten Reductionen zeigten, dass es nicht gleichgültig ist, was für ein Reductionsmittel man anwendet.

Sehr ungünstig verlief die Reduction mit Zinn und Salzsäure, wobei Verschmierung fast des ganzen Materials vor sich ging. — Dagegen lieferten Reductionen mit Eisenfeile und Salzsäure einerseits, und mit Eisenfeile und Essigsäure andererseits ein und dasselbe Produkt, das sich von den Amidonaphtoläthern in seinem ganzen Habitus stark unterscheidet.

Es ist ein beständiger Körper, der nicht die Neigung besitzt, sich leicht zu färben und sich beim Erhitzen nicht zersetzt. Er ist in Alkohol und Aether löslich, nicht unbedeutend löslich in heissem Wasser, aus dem er beim Abkühlen in spitzen Nadeln krystallisirt; aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in feinen Blättchen und zeigt den Schmelzp. 179°. Es kommt der Verbindung folgende Formel zu:



und ist sie als ein α_2-β_2-α_1-Aethenyldiamidonaphtoläthyläther zu benennen.

Die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

	Berechnet für $C_{10}H_5 \begin{matrix} OC_2H_5 \\ N \\ NH \end{matrix} \Big\rangle CCH_3$:	Gefunden:
N	12,34	12,13 %.

[1]) Ber. 25, 860.

[2]) Bamberger, Lorenzen, Berlé, Ber. 25, 269, 274, 278.

Zur weiteren Definirung der Aethenylbase wurde das Bromadditionsprodukt dargestellt. Die Entstehung eines solchen scheint überhaupt als eine „charakteristische Reaction" der Aethenylbasen aufgefasst werden zu müssen, da sie z. B zweckmässig als Unterscheidungsmerkmal von den analogen Acetylamidoverbindungen Verwendung finden kann.

Die Anhydrobase wurde in Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge Brom, gleichfalls in Eisessig, zusammengebracht. Schon nach wenigen Minuten ist die Bromfärbung verschwunden, und es beginnen am Boden des Gefässes warzenartige Krystalle sich abzuscheiden. Diese sind bromhaltig und enthalten das Brom locker gebunden, sodass es bereits mit Kali- oder wässriger Silbernitratlösung denselben entzogen werden kann. Diese neue Bromverbindung repräsentirt demnach eine den Niementowski'schen Bromadditionsprodukten an die Seite zu stellende Verbindung.

Eine nähere Untersuchung derselben, sowie die Darstellung weiterer interessanter Verbindungen aus derselben, wie z. B. diejenige der Niementowski'schen Oxanhydrobasen etc., liegt bis jetzt wegen Mangel an Material und besonders der schlechten Ausbeute beim Nitriren des Naphtacetins noch nicht vor.

Die Nitrirung des Diacetylamidonaphtoläthers zeigte, dass sie nicht so leicht von statten geht wie diejenige der Monoacetylverbindung. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,36 nitrirt erst bei längerem Stehen die Diacetylverbindung, während die correspondirende Mono-Verbindung sofort angegriffen wird. Im Uebrigen jedoch werden hier dieselben Produkte, dieselbe Naphtochinonbildung beobachtet.

Der Benzoylamidonaphtoläther lässt sich noch weit schlechter nitriren, indem bei der Nitrirung in grossen Mengen Harze zur Entstehung gelangen, welche bei den Acetylverbindungen gänzlich vermieden werden können.

Freiburg i. B., April 1892.

CVI. Zur Beurtheilung der Bearbeitung des Dinitrosoazobenzols von F. Kehrmann und J. Messinger;

von

C. Willgerodt.

In bekannter, unberufener Weise[1]) hat sich Hr. Kehrmann nunmehr im Verein mit Hrn. Messinger[2]) ohne mein Wissen und ohne meine Einwilligung mit der Reduction des Dinitrosoazobenzols beschäftigt, um die Constitution meiner Nitrosoverbindungen festzustellen, und so die Frucht meines jahrelangen Arbeitens auf diesem Gebiete, die der Reife nahe ist, zu ernten. — Hr. Kehrmann kennt meine Arbeiten schon von Freiburg aus; derselbe wusste, dass ich mir die weitere Bearbeitung des Nitronitrosoazobenzols und des Dinitrosoazobenzols vorbehalten[3]) habe; überdies kann es ihm nicht entgangen sein, dass ich gerade auf die Reduction der Nitrosoverbindungen grosses Gewicht legte, und dass ich erst neuerlichst angezeigt habe, dass ich mit der Reduction der aromatischen Nitrosoverbindungen beschäftigt bin. Herr Kehrmann wusste also sehr wohl, dass ich meine diesbezüglichen Arbeiten noch nicht für vollendet hielt und dass ich aus diesem Grunde darum gebeten habe, mir dieses Arbeitsfeld noch einige Zeit zu überlassen.[4])

Nachdem die empirische Formel des Dinitrosoazobenzols von mir festgestellt worden war, konnten zunächst nur die von mir veröffentlichten Structurformeln der Nitrosoazoverbindungen in Betracht kommen und somit war das „Dinitrosoazobenzol" durch die Formeln:

$$C_6H_5 . N_2 . C_6H_3(NO)_2 \text{ und } C_6H_5 . \underset{\diagdown\ \diagup}{N-N} . C_6H_3(NO_2)$$

wiederzugeben.[5]) Dass ich nach dieser Erkenntniss damit beschäftigt bin, den Beweis für die eine oder die andere Structur

---

[1]) Siehe die Abhandlungen von: 1. Otto N. Witt, Ber. **24**, 1511. 2. Ostermayer, dies. Journ. **37**, 213—216. 3. Claus, das. **43**, 348.

[2]) Ber. **25**, (Heft 5) S. 898.

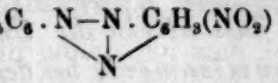
[3]) Dies. Journ. [2] **40**, 255.

[4]) Das. **45**, 152.

[5]) Das. **40**, 267.

der Verbindung zu liefern, ist selbstverständlich. Da nun Kehrmann die eine der von mir gegebenen Formeln acceptirt, so ist es eine starke Anmassung von ihm, zu behaupten, meine Auffassung der sogenannten Dinitrosoverbindungen sei unrichtig, während die seinige die richtige sei.

Unlogisch ist die Beweisführung Kehrmann-Messinger's dafür, dass das Dinitrosoazobenzol auf Grund der von ihnen ausgeführten Arbeiten in der That ein Nitro-phenylazimidobenzol sei. Vorausgesetzt, die praktische Arbeit jener Herren ist richtig, so würde durch dieselbe nur bewiesen werden, dass mein „vermeintliches" Dinitrosoazobenzol durch Reduction in Amidophenylazimidobenzol übergeht, nicht aber, dass von vorn herein jene Nitroverbindung vorliegen muss. — Herr Kehrmann berücksicht bei seinen Schlussfolgerungen weder die reducirende Macht der Hydrazine (Hydrazoverbindungen), noch die längst bekannte Eigenschaft des o-Amidoazobenzols, durch Oxydation sofort ins Azimid überzugehen. — Es ist somit klar, dass die von mir zuerst in Betracht gezogene und von Kehrmann-Messinger für ihre Arbeit benutzte Formel



für das „Dinitrosoazobenzol" durchaus noch nicht endgültig festgestellt ist. Am Schlusse meiner Entgegnung betone ich deshalb nochmals, dass ich die Reduction meiner Nitrosoverbindungen — trotz der Eingriffe Kehrmann-Messinger's in meine Arbeit — fortsetze, und dass ich überdies die Constitution dieser schwer definirbaren Körper auch noch auf anderen Wegen zu eruiren gedenke. Ich hoffe, dass diese Schlussbemerkung genügen wird, mich vor fremder, ungebetener Unterstützung zu schützen.

Freiburg i. B., den 2. April 1892.

CVII. Victor Meyer und die Oxime;

von

Ad. Claus.

In dem neuesten Heft[1]) der Berichte hat V. Meyer eine von W. R. Cathcart mit ihm über o-Brombenzophenonoxim veröffentlichte vorläufige Notiz dazu benutzt, in einem kurzen Anhange meine neueren Abhandlungen über die Oxime zu berühren. — Nachdem V. Meyer in diesem Anhang gesagt hat, „ihre Versuche hätten bezweckt, an den Oximen möglichst vieler symmetrischer und unsymmetrischer Benzophenone nachzuweisen, dass die symmetrischen unter ihnen niemals in zwei isomeren Formen auftreten," heisst es dann S. 1500 wörtlich folgendermassen weiter:

> *„Wir hatten dabei u. a. die Absicht — gegenüber der von Auwers und V. Meyer widerlegten Claus'schen Theorie der Oxime — an noch mehr Beispielen, als es schon geschehen war, nachzuweisen, dass allein die Unsymmetrie des Moleküls die Ursache der Raumisomerie bei den Monoximen ist".* —!

Wie mir scheinen will, ist der in diesem letzten Satz ausgesprochene Gedanke nicht ganz correct: Denn eine auch ins Unendliche fortgesetzte Vermehrung der Beispiele würde doch immer nur das Eine beweisen können, dass die Unsymmetrie die Ursache der Isomerie bei den Monoximen ist. Mit der Frage, ob diese Isomerie auf Raum-, oder auf Structur-Verschiedenheit der isomeren Moleküle zurückzuführen ist, — und um diese Frage allein handelt es sich doch in dem Streit zwischen V. Meyer und mir — hat aber die Anzahl der Beispiele dafür, dass diese Isomerieerscheinungen nur bei unsymmetrischen, aromatischen Ketoximen beobachtet werden können, offenbar absolut gar Nichts zu thun. — Wenn demnach V. Meyer seine weiteren experimentellen Bemühungen auf diesem Gebiete als u. a. auch gegen meine über die Isomerie der Oxime ent-

[1]) Ber. 25, 1498.

wickelten Ansichten beabsichtigt bezeichnet, so ist diese Absicht ebenso jeder logischen Begründung bar, wie seine Bemühungen gegen mich in dieser Richtung überhaupt überflüssig sind, da ich nirgends und niemals behauptet habe, dass auch symmetrische Monoxime in zwei Formen aufträten, vielmehr wiederholt, so namentlich auch in meinem letzten Aufsatz[1]) über dieses Thema ausdrücklich hervorgehoben habe, „dass nur diejenigen Ketoxime, welche zwei nicht gleiche aromatische Reste enthalten, in zwei verschiedenen Modificationen zu existiren im Stande sind." —

Dass ich in der Fähigkeit, gerade für diese von mir rückhaltlos anerkannte Thatsache eine einfache auf Structurverschiedenheit der Isomeren beruhende Erklärung zu geben, eine Hauptgrundlage meiner Theorie finde, scheint Victor Meyer allerdings total entgangen zu sein. Dass er aber jetzt die weitere Bestätigung eben dieser Thatsache „an noch mehr Beispielen" zur Widerlegung meiner Theorie benützen will, — das ist doch gewiss zur Kennzeichnung von V. Meyer's Standpunkt mir gegenüber charakteristisch. —

In einer Anmerkung[2]) setzt V. Meyer seine Bemerkung fort mit folgenden Worten:

„Die zwei weiteren theoretischen Auslassungen, welche Claus seither über die Oxime veröffentlicht hat, erledigen sich durch die erwähnte Entgegnung von Auwers und Meyer, sowie durch den Umstand, dass die Arbeiten von Minunni, welche Claus jetzt zur Stütze seiner Theorien heranzieht, inzwischen ihrer thatsächlichen Begründung verlustig gegangen sind." —!

Gegenüber dem ersten Theil dieser Anmerkung, der doch nur eine wiederholte Versicherung Meyer's enthält, meine Abhandlungen durch die erwähnte Entgegnung von Auwers und Meyer erledigt zu haben, — genügt es wohl, wenn ich zur Ergänzung hinzufüge, dass diese immer wieder erwähnte

[1]) Dies. Journ. [2] **45**, 387.
[2]) Ber. **25**, 1500, Anm.

Entgegnung von Auwers und Meyer im vorigen Jahr Anfangs November[1]) veröffentlicht ist, dass dagegen meine zwei weiteren „theoretischen Auslassungen", welche durch diese Entgegnung erledigt sein sollen, die eine[2]) im Januar, die andere[3]) im April dieses Jahres erschienen sind. —

Was den zweiten Theil der citirten Anmerkung anbetrifft, so ist die darin aufgestellte Behauptung:

„ich hätte zur Stütze meiner Theorie Arbeiten Minunni's herangezogen"

einfach unrichtig: Sie documentirt, dass Victor Meyer meine letzte Abhandlung nicht so aufmerksam gelesen hat und überhaupt von derselben nicht genügend Kenntniss besitzt, um zu einer wissenschaftlichen Kritik derselben berechtigt zu sein. — Und ich fordere hiermit Victor Meyer vor das Forum unserer Wissenschaft: mir in meinen Abhandlungen ein einziges Wort nachzuweisen, mit dem ich zur Stütze meiner Theorie Arbeiten von Minunni[4]) herangezogen habe!

Ich habe in meiner letzten Abhandlung S. 387, nachdem ich meine Anschauungen über die Beziehungen des Oximstickstoffs zu den aromatischen Resten der Ketoxime auf inductivem Weg entwickelt hatte, allerdings hervorgehoben, dass ich auf diesem Wege zu einer Auffassung gelangt sei, wie ihr zuerst von Minunni in seiner Theorie Ausdruck gegeben worden ist; und des Weiteren habe ich dann, der Wahrheit gemäss, Minunni ausdrücklich die Priorität zuerkannt, das auch meinen Anschauungen zu Grunde liegende Princip zuerst ausgesprochen zu haben: In irgend einer Weise aber irgend eine Arbeit Minunni's zur Stütze meiner Theorie heranzuziehen, — davon findet sich in allen meinen Abhandlungen auch nicht die geringste Andeutung, und es gehört für einen Kritiker meiner Abhandlungen eigentlich

---

[1]) Ber. 24, 3267.

[2]) Dies. Journ. [2], 45, 1 (vergl. S. 20). [3]) Das. S. 377.

[4]) Die Zurückweisung der weiteren Behauptung: „die Arbeiten Minunni's seien ihrer thatsächlichen Begründung verlustig gegangen", kann ich wohl Minunni selbst überlassen: Sie wird ihm kaum irgend wie eine Schwierigkeit bereiten können.

schon eine mehr als auffallende Unbekanntschaft mit denselben dazu, um sich zu der von V. Meyer ausgesprochenen Behauptung zu versteigen. —

Wenn V. Meyer, wie man wohl aus seinen jüngsten, im Vorstehenden besprochenen Bemerkungen schliessen muss, es aufgegeben hat, die Discussion über die Frage betreffs der Isomerieerscheinungen bei Ketoximen mit mir weiterzuführen, so kann ich darüber zunächst im Interesse der Sache nur mein Bedauern ausdrücken. Allerdings kann ich mir andererseits lebhaft denken, dass Meyer seine guten Gründe vielleicht mancherlei Art dazu haben wird. —

In der einzigen Entgegnung, die Meyer gemeinschaftlich mit Auwers mir auf meinen ersten Aufsatz über Oxime gewidmet hat, und von der er ja jetzt noch versichert, dass sie auch meine spätern, zum Theil erst ein halbes Jahr später erschienenen theoretischen „Auslassungen“ „erledigt“ habe, — liegt, und zwar nicht allein nach meinem Urtheil, ein glücklicher Versuch der „Erledigung“ gewiss nicht vor. Das wird sich V. Meyer wohl auch selbst sagen, wenn er die ihm in meinen zweiten Aufsatz[1]) gemachten Einwürfe liest und zugeben muss, dass er auf nicht einen einzigen[2]) derselben geantwortet hat. Gewiss mag es für Meyer gerade keine Annehmlichkeit sein, an so verfehlte Aeusserungen, wie ich sie in der Auwers-Meyer'schen Erwiderung nachgewiesen[3]) habe, gemahnt zu werden; und es ist nur natürlich, dass er über diese Streitfragen am liebsten ohne weitere theoretische Erörterungen hinwegzukommen sucht, zumal er ja überhaupt — namentlich gegenüber den hervorragenden experimentellen Erfolgen, die sich für die Chemie der Ketoxime an seinen Namen knüpfen, — von vornherein in der theoretischen Behandlung und Erörterung der Oximfrage wenig glücklich gewesen ist. Braucht man sich doch nur an die erste, mit der grossen Berliner Feier und mit so grossen Hoffnungen vorgeführte Meyer'sche Theorie zu erinnern, die, um Victor Meyer's

[1]) Dies. Journ. [2] 45, 1.
[2]) Vergl. bes. Anm. S. 14.
[3]) Vergl. z. B. dies. Journ. [2] 45, S. 3, 5, S. 8 u. 9 etc.

eigenen Ausdruck zu gebrauchen, nach kurzer Zeit in der That „erledigt“ war.

Wenn ich es hiernach sehr wohl verstehen kann, dass und warum V. Meyer an der Weiterverfolgung unserer Discussion über die theoretischen Beziehungen der Oxime keinen besonderen Gefallen hat finden mögen, so würde ich um so bereitwilliger einem ruhigen Abklingen derselben zugänglich gewesen sein, als zweifellos meine Stellung in dieser ganzen Streitfrage die weniger positiv engagirte und die objectivere ist.

Gegenüber dem Inhalt und der Art von V. Meyer's letzter Aeusserung aber habe ich es mir zu meinem Bedauern doch nicht ersparen dürfen, in der vorstehenden Auseinandersetzung mit Victor Meyer den Verlauf unserer Discussion, wie es den Thatsachen entspricht, zum Ausdruck zu bringen und den Abschluss derselben vor dem Hinterlassen eines falschen Scheines zu bewahren! —

Freiburg i. B., 12. Mai 1892.

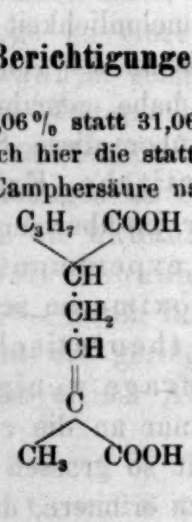
Berichtigungen.

Bd. 45.

S. 405 Z. 19 v. ob. lies: 13,06% statt 31,06%.

S. 414 Z. 10 v. ob. lies: auch hier die statt die auch hier.

S. 496 ist die Formel der Camphersäure nach Kekulé folgende:



Die Naphtene und deren Derivate in dem allgemeinen System der organischen Verbindungen[1]);

von

W. Markownikoff.

(Erster Theil.)

Die Hauptmasse aller organischen Verbindungen zerfällt in zwei grosse Klassen: die Derivate der Paraffine, oder wie sie bis jetzt noch immer genannt wird, die Klasse der Fettkörper, und die Benzolderivate oder die Klasse der aromatischen Verbindungen. Obgleich es zwischen diesen beiden Gebieten, die sich ihrem chemischen Charakter nach so scharf von einander unterscheiden, einige Uebergangsreactionen giebt, mittelst deren es möglich ist, von den Verbindungen der Fettkörper zu den aromatischen überzugehen, so sind dieselben doch gewöhnlich so complicirt, dass sie in den meisten Fällen über die Structur des dabei entstehenden aromatischen Stoffes keine unzweideutigen Anhaltspunkte geben können. Noch weniger Aufklärung geben die spärlich bekannten Verwandlungen aromatischer Stoffe in Fettkörper. Somit erscheinen die beiden Klassen scharf von einander getrennt. Nach allem, was wir gegenwärtig über die Naphtene wissen, müssen diese Kohlenwasserstoffe eine intermediäre Stellung zwischen den Paraffinen und den eigentlichen Benzolderivaten einnehmen; die verschiedenen Derivate, welche man von den Naphtenen ableiten kann, bilden also eine Klasse von Körpern, die Naphtenverbindungen genannt werden können.

Bis vor Kurzem blieben unsere Kenntnisse darüber mangelhaft und vereinzelt. Doch ist dieser Mangel nur scheinbar. Wie unten gezeigt wird, ist schon lange Zeit eine Anzahl von

[1]) Unter obigem Titel gab ich vor ungefähr drei Jahren in einer Sitzung der physiko-chemischen Abtheilung der „Gesellsch. für Freunde der Naturwissensch." in Moskau eine Uebersicht über einige organische Verbindungen, die, auf Grund bekannter Thatsachen, meiner Meinung nach als zu einer und derselben Klasse gehörig betrachtet werden konnten. Ein Referat von dieser Uebersicht erschien in den Protokollen der Abtheilung (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1889, 2, 130.)

Verbindungen bekannt gewesen, die in ihrem chemischen Verhalten von den Fettkörpern, wie auch von den aromatischen Verbindungen in manchen Beziehungen eine solche Abweichung zeigten, dass man gezwungen war, sie in gesonderte Gruppen zu stellen. Die vorliegende Abhandlung bietet einen Versuch, alles Vereinzelte zusammenzufassen und ihm einen Platz zwischen anderen organischen Verbindungen anzuweisen. Bei den Verbindungen, deren Untersuchung hauptsächlich in unserem Laboratorium ausgeführt wurde, sind ihre allgemeinen charakteristischen Eigenschaften angegeben.

Die Geschichte der Naphtenverbindungen ist nicht lang. Die ersten eingehenden Untersuchungen sind von Hrn. Wreden ausgeführt. Im Jahre 1872 stellte er[1]) durch Erwärmen der sogenannten Camphansäure mit Wasser oder Jodwasserstoff den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} dar; später (1877) reducirte er durch Jodwasserstoffsäure Benzol, Phenol, Toluol und Isoxylol und erhielt die Kohlenwasserstoffe C_6H_{12}, C_7H_{14} und C_8H_{16}. Den letzteren, sowie auch C_8H_{14}, erhielt er auch auf demselben Wege aus Kamphersäure.[2]) Auf ähnliche Weise glaubte er Naphtalin in Hexahydrocymol $C_{10}H_{20}$ verwandelt zu haben. Rechnet man noch hierher das etwas früher von Baeyer[3]) mittelst Phosphoniumjodid dargestellte Hexahydromesitylen, C_9H_{18}, und das Tetrahydroterpen, $C_{10}H_{20}$, so hat man das volle Verzeichniss der Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n}, auf welche unsere Kenntnisse der sogenannten Hexahydrobenzole damals beschränkt waren. Die Darstellungsmethode derselben unterscheidet sich, wie leicht zu ersehen ist, nur manchmal und unwesentlich von der Methode Berthelot's, der schon viel früher (1867) auf die Jodwasserstoffsäure als auf ein bei hohen Temperaturen stark reducirendes Agens hingewiesen hat. Die meisten der genannten Verbindungen hatte derselbe schon unter den Händen gehabt, jedoch, wie es scheint, nicht alle in genügend reinem Zustande. Zu gleicher Zeit mit Berthelot wandten zur Gewinnung der Dihydrosäuren Gräbe und Born[4]) aus Phtalsäure und Mohs aus Terephtalsäure das Natriumamalgam an. Diese zwei Methoden sind bis auf den heutigen

[1]) Ann. Chem. 163, 336.
[2]) Das. 187, 153 u. 168.
[3]) Das. 155, 266.
[4]) Das. 142, 330.

Tag fast die einzigen, deren man sich zur Umwandlung der Benzolderivate in deren Hydroverbindungen bedient, geblieben. Wreden's Untersuchungen verdanken wir die Thatsache, dass sich diese Kohlenwasserstoffe durch ihre Unfähigkeit, direct Brom zu addiren, scharf von den mit ihnen isomeren Olefinen unterscheiden.

Von den Umwandlungen der Hexahydrohomologen des Benzols war uns der Uebergang von C_8H_{16} und C_9H_{18} mit Salpeterschwefelsäure in Nitroderivate des Isoxylols und Mesitylens bekannt. Was Hexahydrotoluol und den aus Naphtalin gewonnenen Kohlenwasserstoff betrifft, so war deren Verwandtschaft mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen nur durch ihre Entstehung erwiesen, und die Benennung des aus Terpentinöl gewonnenen Kohlenwasserstoffs scheint ihn sogar als zu einer ganz anderen Gruppe von Verbindungen gehörig zu kennzeichnen. Die Schwierigkeit der Darstellung dieser Kohlenwasserstoffe auf oben genannte Weise bot grosse praktische Unbequemlichkeiten für die weitere Untersuchung derselben; ausserdem hatten in unserem Laboratorium angestellte Versuche immer gezeigt, dass die Anwendung jener Methode nur eine begrenzte sein kann, da sich zeigte, dass Cymol und Triphenylmethan beim Erwärmen mit Jodwasserstoff Zersetzung erleiden, wobei ersteres in Toluol und, wahrscheinlich, Propan, letzteres in Toluol und Benzol zerfällt. Auf ähnliche Weise verwandelt sich Pinen in ein Gemenge von isomeren $C_{10}H_{20}$ und Produkten mit niedrigeren Siedepunkten.[1]) Seit der Zeit, wo wir die Untersuchungen der russischen Naphta unternahmen, haben auch wir uns diesem Arbeitsfelde zugewandt.

Beilstein und Kurbatoff, sodann Schützenberger und Jonin haben die Meinung ausgesprochen, dass die Hauptmasse der Kohlenwasserstoffe der kaukasischen Naphta aus hexahydrogenirten Homologen des Benzols bestehe. Aber jetzt kann man auf Grund einiger Reactionen die Identität des aus den verhältnissmässig niedrig siedenden Theilen der Naphta isolirten Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung C_8H_{14}, zweier Isomeren C_8H_{16} und des Kohlenwasserstoffs C_9H_{18} mit den Hexahydroprodukten der Homologen des Benzols als be-

[1]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 15, 45.

wiesen betrachten. (Dasselbe lässt sich wahrscheinlich auch vom Kohlenwasserstoff C_6H_{12} sagen). Ausserdem hat sich eins der Dekanaphtene der Naphta allen seinen physikalischen Eigenschaften nach als identisch mit dem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ erwiesen, der einerseits von Berkenheim aus Menthol, andererseits von Schtschukareff aus Terpinhydrat dargestellt worden ist. Es ist leicht möglich, dass in der Naphta noch andere Homologen dieser Reihe gefunden werden. Im Verein mit Ogloblin habe ich für diese Kohlenwasserstoffe die Benennung Naphtene vorgeschlagen[1]), welche auch von allen, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, angenommen worden ist, als eine, die den Vorzug der Allgemeinheit und Kürze besitzt und zugleich auf die Abstammung derselben hinweist.[2])

Der Uebergang der Naphtene in aromatische Kohlenwasserstoffe oder deren Derivate ist heutzutage durch folgende Reaction bewiesen. Obgleich die Salpeterschwefelsäure mit einigen Naphtenen Nitrosubstitute der entsprechenden aromatischen Kohlenwasserstoffe giebt, so verbrennt doch dabei der grösste Theil des Kohlenwasserstoffes, und die Quantität des erhaltenen Nitroprodukts beträgt im Allgemeinen kaum 0,5 % des Kohlenwasserstoffes. Im Falle, dass die Substanz noch Beimischungen von Isomeren enthält, wie z. B. bei der Ausscheidung der Kohlenwasserstoffe aus Naphta, ist es schwer zu entscheiden, ob sich das Nitroprodukt auf Kosten der Hauptmasse der Substanz oder aus einem ihm beigemengten Isomeren gebildet hat. So erhält man aus dem Nononaphten, C_9H_{18}, eine unbedeutende Quantität eines Nitroprodukts, welches dem Schmelzpunkte nach Trinitromesitylen ist, während der Kohlenwasserstoff wahrscheinlich mit dem Hexahydropseudocumol identisch ist. — Viel günstiger verläuft die Reaction beim Erhitzen der Kohlenwasserstoffe mit Schwefel bis 200°

---

[1]) Untersuchungen über die kaukasische Naphta, Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. Bd. 15, und Ann. Chim. [6] 2, 468.

[2]) Damit soll nicht ganz bestimmt gesagt sein, dass die kaukasische Naphta hauptsächlich aus Homologen des Naphtens besteht; ich halte eine solche Ansicht nur für wahrscheinlich. Beilstein und Kurbatoff sprachen ihre Meinung über die Natur der Naphta zu einer Zeit aus, als Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n} mit anderen Kernen als C_6H_{12} noch unbekannt waren.

in zugeschmolzenen Röhren, wobei man einen aromatischen Kohlenwasserstoff erhält. Auf diese Art wurde aus Octonaphten eine ziemlich bedeutende Quantität von Metaxylol gewonnen.[1]) Durch rauchende Schwefelsäure wurden bei längerem Umschütteln die Naphtene gänzlich zerstört und theilweise in die entsprechenden aromatischen Sulfonsäuren verwandelt, doch ist die Ausbeute nur eine geringe. Am vortheilhaftesten erwies sich die Reaction der Bromirung in Gegenwart von Aluminiumbromid, die von Konowaloff zuerst bei dem Nononaphten C_9H_{18} angewandt wurde und die Bildung von Tribrompseudocumol zur Folge hatte. Auf gleiche Weise giebt Heptanaphten Pentabromtoluol und die beiden Octonaphtene geben Tetrabromparaxylol. Jedoch liefern die höheren Homologen keine krystallinischen Bromprodukte.

Diese Reactionen zeigen nur den Zusammenhang der Naphtene mit den Benzolen, doch erlauben die von einander verschiedenen Resultate, welche durch die Behandlung von C_9H_{16} einerseits mit Schwefel, andererseits mit Brom erlangt werden, keine definitiven Schlüsse in Bezug auf ihre Structur zu ziehen. Nach der ersten Reaction gehört Octonaphten zu der Metareihe, nach der letzten wäre es eine Paraverbindung.

Man betrachtet gewöhnlich die hydroaromatischen Verbindungen als Körper, die ihren Eigenschaften nach dem Benzol und seinen Derivaten sehr nahe stehen. Das ist aber bei gesättigten Verbindungen nicht der Fall. Die Fähigkeit der Naphtenverbindungen, bei gewissen Reactionen in aromatische überzugehen, beraubt sie nicht ihrer Eigenthümlichkeiten. Der Zusammensetzung und Structur nach nähern sich das Hexanaphten oder Hexamethylen und dessen Homologen mehr den Paraffinen als den Benzolen, da die Vertheilung der Affinität der Kohlen- und Wasserstoffatome bei Naphtenen fast dieselbe wie in den ersteren ist, was z. B. aus den Formeln des einfachsten Naphtens $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$ und des Hexans $CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$ ersichtlich ist. Das finden wir in den Eigenschaften der Naphtene sehr deutlich ausgedrückt. So zeigen dieselben, ebenso wie die Paraffine, eine grosse

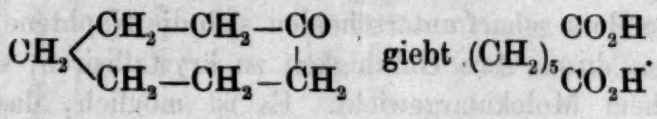
[1]) Ber. **20**, 1850.

Widerstandsfähigkeit verschiedenen Reagentien, die Halogene ausgenommen, gegenüber. Bei der Oxydation mit Chromsäure verbrennen sie meistentheils sehr schwer, hauptsächlich zu Essigsäure und Kohlensäure, obgleich sich anfangs dabei unzweifelhaft noch unbekannte Uebergangsprodukte bilden. Gleich den Paraffinen geben sie beim Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure Nitroderivate, wie M. Konowaloff's letzte Versuche gezeigt haben, während sie sich mit concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen hauptsächlich zu einfachen Fettkörpern oxydiren. Mit Chromylchlorid verläuft die Reaction ebenso complicirt, wie bei den Paraffinen. Durch übermangansaures Kali in neutraler Lösung werden, wie unsere Untersuchungen gezeigt haben, die Naphtene leichter als durch die Chromsäuremischung oxydirt, wobei sich anfangs neutrale Oxydationsprodukte bilden. Eine langsame Oxydation der Naphtene geht auch durch Einwirkung der atmosphärischen Luft vor sich. Concentrirte Salpetersäure sowie auch Schwefelsäure greifen die Naphtene in der Kälte ebenso wenig wie die Paraffine an. Mit Salpetrigsäureanhydrid entstehen bei 100° Körper, welche Stickstoff in oxydirter Form enthalten. Ueberhaupt scheinen die Reactionen hauptsächlich auf den Kern, nicht auf die Seitenketten gerichtet zu sein, was besonders klar in den Reactionen mit Schwefel und Schwefelsäure, sowie auch in dem Uebergange in bromirte Benzole unter dem Einfluss von Aluminiumbromid zu Tage tritt. In den aus den Naphtenen durch Substitution erhaltenen Chloriden steht Chlor ebenfalls in dem Kerne.

Die Existenz einer geschlossenen Kette kennzeichnet sich besonders scharf durch die Unfähigkeit der Naphtene, direct zu addiren. Die aus ihnen durch Erhitzen von Wasserstoff erhaltenen gesättigten Derivate halten in Bezug auf Additionsfähigkeit die Grenze C_nH_{2n} inne. Doch ist es unzweifelhaft, dass der Uebergang von den Naphtenen zu den Fettkörpern mit der gleichen Quantität Kohlenstoff leichter sein wird, als derjenige von den aromatischen Stoffen. Das kann durch Spaltung der Kette, z. B. bei der Oxydation der entsprechenden Ketone, geschehen, wie folgendes Schema zeigt:

$R_2C_4H_6\begin{cases}CO\\|\\CH_2\end{cases}$ wird vermuthlich $CO_2HC_4H_6R_2CO_2H$, d. h.

zweimal substituirte Adipinsäure geben, gleich dem Uebergange des Suberons in die Pimelinsäure:



Der Einfluss der Benzolgruppirung, d. h. einer geschlossenen Kette, zeigt sich besonders scharf in den specifischen Gewichten, die bei den Naphtenen viel höher sind als bei den Paraffinen und Olefinen. Ueber die Beziehung der Siedepunkte der Naphtene zu denen der Paraffine kann jetzt noch nichts Bestimmtes gesagt werden. Die beiden ersten, einfachsten Naphtene haben den normalen Paraffinen sehr nahe liegende Siedepunkte, und ist die homologe Siedepunktsdifferenz bei ihnen dieselbe, nämlich 28°—29°. Doch macht sich schon bei den nächsten Homologen der Einfluss der relativen Stellung der Seitenketten bemerkbar, wie folgende Tabelle zeigt.

Naphtene:

	Siedep.	spec. Gew.		Siedep.	spec. Gew.
C_6H_{12}	69°	$0{,}7539\frac{0°}{0°}$	CH_3 1 C_6H_9 CH_3 2 CH_3 4	135°—138°	$0{,}781\frac{0°}{0°}$
$C_6H_{11}CH_3$	97°	$0{,}772\frac{0°}{0°}$			
CH_3 1 $C_6H_{10}CH_3$ 3	119°	$0{,}7714\frac{0°}{0°}$			

Normale Paraffine.

	Siedep.	spec. Gew.		Siedep.	spec. Gew.
C_6H_{14}	71°	$0{,}6583\frac{21°}{21°}$	C_8H_{18}	124°	$0{,}7188\frac{0°}{4°}$
C_7H_{16}	98°	$0{,}7006\frac{0°}{0°}$	C_9H_{20}	149°	$0{,}733\frac{0°}{4°}$

Olefine.

	Siedep.	spec. Gew.		Siedep.	spec. Gew.
C_6H_{12}	67°	$0{,}6997\frac{0°}{0°}$	C_8H_{16}	122°—123°	$0{,}7217\frac{0°}{0°}$
C_7H_{14}	98°—99°	$0{,}7026\frac{19{,}5°}{19{,}5°}$	C_9H_{18}	144°—146°	$0{,}757\frac{20{,}5°}{20{,}5°}$

Zum Vergleiche sind normale Paraffine genommen. Da das entsprechende Hexylen unbekannt ist, so sind die Grössen für das symmetrische Methylpropyläthylen angeführt. Aus

demselben Grunde ist für C_9H_{18} der Siedepunkt des aus Oenanthol dargestellten Kohlenwasserstoffs gegeben.

Besonders scharf unterscheiden sich die Naphtene von den Paraffinen durch ihre Unfähigkeit zu krystallisiren, sogar bei sehr hohem Molekulargewicht. Es ist möglich, dass durch eine grössere Anhäufung von Methylgruppen im Molekül krystallinische Körper entstehen werden, bis jetzt ist jedoch kein einziges Naphten in festem Zustande bekannt, selbst nicht unter denen, deren Siedepunkt über 360° liegt.

Gegenwärtig ist die Zahl der bekannten Kohlenwasserstoffe schon eine ziemlich bedeutende. Dieselben sind entweder durch Hydrogenisation aromatischer Kohlenwasserstoffe oder aus Naphta, theils aber auch aus verschiedenen Produkten der trocknen Destillation dargestellt worden.

Wir geben hier eine Tabelle (S. 569 u. 570) der Naphtene, welche genügend erforscht sind. Unter ihnen giebt es auch Isomere. Ihre Structur und Anzahl wird wie diejenige für Benzolhomologe bestimmt; in Uebereinstimmung damit ergiebt sich auch ihre Nomenclatur sehr einfach. Nennen wir Hexanaphten oder Hexamethylen einfach Naphten, so haben wir z. B. für die Oktonaphtene, ähnlich den Xylolen, o, m- und p-Dimethylnaphtene und Aethylnaphten etc.

Wenden wir uns nun den Derivaten zu, die entweder unmittelbar aus den Naphtenen dargestellt worden sind, oder mit ihnen in naher Beziehung stehen. Eine detaillirte Beschreibung aller dieser Verbindungen beabsichtigen wir in einem besonderen Werke zu geben; hier begnügen wir uns mit einer allgemeinen Uebersicht der Hauptrepräsentanten. Unsere Aufgabe besteht jetzt nur darin, Verbindungen oder Gruppen zu bezeichnen, die ihren genetischen Beziehungen nach zur Klasse der Naphtenverbindungen gehören müssen. Was die Structur derselben betrifft, so sind das Einzelheiten, welche nur bei einigen Körpern erwähnt werden sollen.

Aus den Kohlenwasserstoffen von C_6H_{12} bis $C_{11}H_{22}$ sind Mono- und für einige auch Dichlorsubstitute durch directe Einwirkung von Chlor dargestellt. Dabei bilden sich gewöhnlich zwei isomere Monochloride $C_nH_{2n-1}Cl$, ganz analog dem, was von Schorlemmer und Anderen für die Paraffine gefunden worden ist. Einige Monochloride wurden in die entsprechenden

Tabelle.

	Ursprung	Wahrsch. Structur	Siedepunkt	Spec. Gew. $\frac{0°}{0°}$
C_6H_{12}	Hexahydrobenzol (Kijner) Kaukasische Naphta	$CH_2-CH_2-CH_2$ $\vert\quad\quad\vert$ $CH_2-CH_2-CH_2$	69°	0,7539
C_7H_{14}	Hexahydrotoluol (Lossen und Zander) Kaukasische Naphta	$CH_2-CH_2-CH_2$ $\diagdown\quad\diagup$ $CH_2-CH_2-CH-CH_3$	97°	0,772
	Produkt der trockn. Destillation des Colophoniums (Renard)	?	95°—98°	$0{,}742\frac{20°}{20°}$
C_8H_{16}	Hexahydrometaxylol (Wreden)	$CH_3\quad\quad CH_3$ $\vert\quad\quad\vert$ $CH-CH_2-CH$ $\vert\quad\quad\vert$ $CH_2-CH_2-CH_2$	115°—120°	0,777
	Kaukasische Naphta	Dieselbe oder $CH_2-CH_2-CH-CH_3$ $\diagdown\quad\diagup$ $CH_3CH-CH_2-CH_2$	119°	0,7714
	Dieselbe		122°—124°	0,7835
	Aus Colophonium	?	120°—123°	$0{,}7640\frac{19°}{19°}$

	Ursprung	Wahrsch. Structur	Siedepunkt	Spec. Gew. $\frac{0°}{0°}$
C_9H_{18}	Hexahydromesitylen (Baeyer)	Die Formel durch die Benennung bestimmt	135°—138°	—
	Hexahydropseudocumol (Konowaloff)		135°—138°	0,7812
	Aus Naphta	?	135°—136°	0,7808
	Hexahydropropylbenzol (Tschitschibabin)	?	140°—142°	0,7811
$C_{10}H_{20}$	Dodekahydronaphtalin (Wreden)	$C_6H_{11}C_4H_9$ oder wahrscheinlicher $C_6H_{10}\begin{matrix}C_2H_5\,1\\C_2H_5\,2\end{matrix}$	153°—158°	0,802
	Aus Naphta	?	160°—162°	$0{,}7808\frac{17{,}4°}{4°}$
	Dasselbe	?	168°—170°	$0{,}8073\ \ 0{,}794\frac{15°}{15°}$
	Aus Menthol	?	168,5°—170°	$0{,}797\frac{15°}{15°}$
	Aus Terpinhydrat	$C_6H_{10}\begin{matrix}CH_3\,1\\C_3H_7\,4\end{matrix}$	168,5°—170°	$0{,}797\frac{15°}{15°}$
	Aus Campher (Staroduhski)	Dieselbe	167°—169°	0,8114
	Tetrahydroterpen (Orloff)	?	162°—167°	0,806
$C_{11}H_{22}$	Aus Naphta	?	179°—181°	$0{,}8019\frac{16{,}2°}{4°}$
$C_{12}H_{24}$	Dasselbe	?	197°	$0{,}8120\frac{18{,}4°}{4°}$
$C_{14}H_{28}$	Dasselbe	?	240°—241°	$0{,}8215\frac{18{,}6°}{4°}$
$C_{15}H_{30}$	Dasselbe	?	246°—248°	$0{,}8210\frac{18{,}8°}{4°}$

Jodide $C_nH_{2n-1}J$ übergeführt und diese wiederum in Kohlenwasserstoffe verwandelt. Auf diese Weise erhaltene Kohlenwasserstoffe erwiesen sich ihrem Siedepunkte und specifischem Gewichte nach als die ursprünglichen Naphtene, was unter anderem die genügende Reinheit des Kohlenwasserstoffs, der als Anfangsmaterial benutzt worden war, bewies.

Zu den Halogenderivaten der Naphtene rechnen wir auch alle Dihaloidhydrate der Terpene, z. B. $C_{10}H_{18}Cl_2$, die unlängst von Wallach dargestellten Tetrachloride und die Tetrabromide $C_{10}H_{16}Br_4$ von Renard und Wallach.

Von den Monohalogensubstituten der Naphtene ausgehend, ist es gelungen, einige denselben entsprechende Alkohole $C_nH_{2n-1}OH$ und ihre Essigäther zu erhalten. Von den Alkoholen sind der Nononaphten-$C_6H_8\overset{(CH_3)^3}{OH}$ (Konowaloff) und der Oktonaphtenalkohol $C_6H_9\overset{(CH_3)^2}{OH}$ (Jonkowski[1])) am besten untersucht worden. Hierher gehört auch das längst bekannte Menthol, sammt allen seinen Derivaten, wie Menthon, das von Andreef vor zwei Jahren erhaltene Menthylamin und andere[2]), sowie Renard's Heptendihydrat $C_7H_{13}OH + H_2O$. —

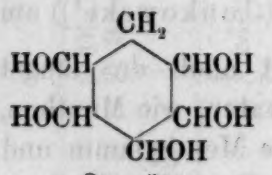
Terpin wird schon längst als ein Glycol angesehen; ob es nun ein Derivat des Pinens oder, wie Wallach meint, eines aus demselben entstandenen Isomeren, des Dipentens sei, jedenfalls enthält dasselbe Methyl und Isopropyl, da in diesem Falle die Isomerisation nur durch die Verschiebung der doppelten, resp. diagonalen Bindungen oder, im äussersten Falle, der Seitenketten geschehen kann, während der Naphtenkern unverändert bleibt. Dem Terpin kann man daher die Formel $C_6H_8\overset{CH_3}{\underset{(OH)^2}{C_3H_7}}$ geben. Es giebt ausserdem Terpine, die aus einigen ätherischen Oelen gewonnen wurden, doch sind sie auf ihre Identität oder ihren Unterschied hin noch nicht untersucht worden.

Die vierwerthigen Alkohole werden durch den von Wagner unlängst dargestellten Limonenerythrit vertreten. Zu den

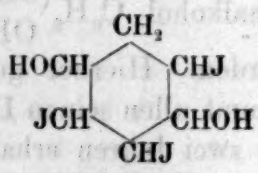
[1]) Unveröffentlichte Untersuchung.

[2]) Journ. d. russ. chem.-phys. Ges. 23, 37.

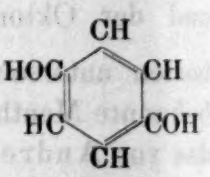
fünfatomigen Alkoholen gehört der Quercit. In seinem vortrefflichen Lehrbuche spricht v. Richter die Meinung aus, dass der Quercit wahrscheinlich ein fünfatomiger Alkohol des Hexahydrobenzols ist. Da wir jetzt wissen, dass die Naphtene in Benzolderivate übergehen können, so kann man mit Bestimmtheit von der Natur des Quercits sprechen. Beim Kochen desselben mit Jodwasserstoff entstehen Benzol, Phenol, Hexan (!), Chinon und Hydrochinon. Die Entstehung des letzteren kann man sich folgendermassen vorstellen: es bilden sich zuerst Jodhydrine des Quercits, die ihrer Bildung gemäss sogleich Jodwasserstoffsäure abspalten, bis sie sich endlich in ein Dihydroxylderivat des Benzols (Hydrochinon) verwandeln, welches sich durch bei der Reaction freigemachtes Jod theilweise zu Chinon oxydirt. Dies kann folgendes Schema veranschaulichen:



Quercit.

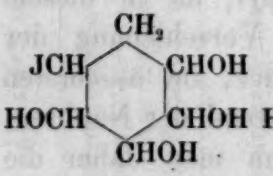


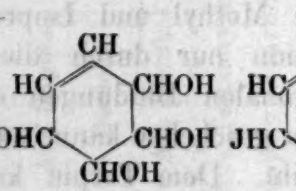
Trijodhydrin.



Hydrochinon.

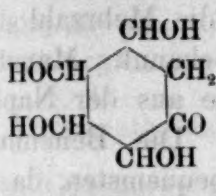
Die Entstehung von Benzol ist noch bei Substitution der Hydroxyle durch Jod in anderer Reihenfolge denkbar, wie z. B.:



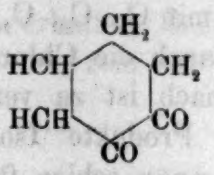


Während nun je zwei benachbarte Hydroxyle durch Jod ersetzt werden, findet eine Abspaltung desselben statt, ähnlich wie beim Uebergange des Trijodhydrins in Allyljodid. Was das Hexan anbetrifft, so ist es möglich, dass es Hexanaphten war. — Kiliani und Scheibler haben gefunden, dass bei der Oxydation des Quercits mit Salpetersäure Schleimsäure und Trioxyglutarsäure entstehen, was nach ihrer Meinung mit der von Kanonnikoff vorgeschlagenen und hier angenommenen Formel des Quercits schwer in Einklang gebracht

werden kann. Denkt man aber, dass sich bei der Oxydation zuerst ein Keton



und dann



bildet,

so kann man sich nach der Analogie der Oxydation des Suberons zu Pimelinsäure auch die Bildung der Schleimsäure $(CHOH)_4 \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ und einer Ketonschleimsäure vorstellen. Diese leztere wird aber sogleich, unter Abspaltung von CO_2, weiter zu Trioxyglutarsäure $(CHOH)_3 \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$ oxydirt. —

Die vortrefflichen Untersuchungen Maquenne's haben gezeigt, dass der Inosit, ein Stoff, der lange Zeit zu den Glucosen gezählt wurde, nichts anderes als ein sechsatomiger Alkohol des Hexanaphtens ist. Es ist zu hoffen, dass die Zahl der mehratomigen Naphtenalkohole sich noch durch andere analoge Substanzen aus dem Pflanzenreiche vermehren wird, wofür uns die neuen Untersuchungen Maquenne's über Pinit, Matecit u. dergl. ein interessantes Beispiel geben. —

Von den anderen gesättigten Derivaten der Naphtene scheint die Gruppe der einbasischen Säuren $C_nH_{2n-2}O_2$ die meisten Vertreter aufzuweisen. Sie sind in kleinen Quantitäten in der kaukasischen Naphta und einigen anderen Naphtasorten enthalten. Ihre chemische Natur, als Carboxylverbindungen, ist durch meine und Oglobin's Untersuchungen festgestellt worden. Zu demselben Schlusse gelangte späterhin auch Kremer.[1]) Die Naphtensäuren der Naphta stellen ein Gemenge vieler Säuren vor. Der Siedepunkt der höchsten Homologen liegt weit über der Grenze des Quecksilberthermometers, und es ist bemerkenswerth, dass, ähnlich den Kohlenwasserstoffen, die höchsten Homologen, wie es scheint, gleichfalls der Krystallisation unfähig sind. Die Destillate, die unter 100 Mm. Druck und bei 300°—360° destilliren, krystallisiren sogar nicht einmal beim Erkalten. Eine Ausnahme macht nur die einfachste Säure, die in völliger Reinheit aus Benzoësäure erhalten wurde.

[1]) Ber. 20, 599.

Gegenwärtig kennt man theils in freiem Zustande, theils in der Gestalt ihrer Methyläther die Säuren $C_7H_{12}O_2$ und die Homologen mit C_8, C_9, C_{10} und C_{11}. Für die Mehrzahl derselben sind auch die Chloride und Amide bekannt. Manchen Anzeichen nach ist zu vermuthen, dass die aus der Naphta gewonnenen Produkte Isomere enthalten. Die Benennung Naphtensäuren schien für dieselben am bequemsten, da sie sowohl auf ihren Ursprung als auch auf die Beziehung derselben zu den Kohlenwasserstoffen dieser Klasse deutet. Wie aus den Formeln der Kohlenwasserstoffe und der Säuren,

$$C_nH_{2n}, \quad C_nH_{2n-2}O_2,$$

ersichtlich, waltet hier dasselbe Verhältniss, wie zwischen den Paraffinen und den Fettsäuren, C_nH_{2n+2}, $C_nH_{2n}O_2$, ob.

Dies deutete auf nahe Beziehungen zwischen diesen Säuren und den Naphtenen, was wirklich durch die Reduction einiger Naphtensäuren zu Naphtenen mittelst HJ (nach Kraft's Methode) erwiesen wurde. Um die Einheitlichkeit der Nomenclatur zu wahren, nahm ich für diese Säuren die Benennungen, die von Kraft vorgeschlagen und allgemein für die Säuren der Fettreihe angenommen worden sind, an, und benannte sie nach der Zahl der Kohlenstoffatome des entsprechenden Naphtens, z. B. Heptanaphtensäure $C_7H_{12}O_2$, Endekanaphtensäure $C_{11}H_{20}O_2$ u. s. w. — Diese Säuren gleichen ihren äusseren Eigenschaften nach ungemein den Säuren der Fettreihe, haben aber höhere Siedepunkte; so siedet z. B. die Heptylsäure bei 223°, die Hexahydrobenzoësäure aber bei 232°—233°.

Die Säure $C_7H_{14}O_2$ erhielt ich durch Reduction der Benzoësäure. Demianoff[1]) hat auch eine Säure dieser Zusammensetzung, von der Dicarbonsäure ausgehend, die mittelst Pentamethylenbromid und Malonsäureester hergestellt worden war, erhalten. Die beiden Säuren können jetzt noch nicht als identisch betrachtet werden. Die erstere schmilzt bei 28°—29°, während die zweite flüssig ist und vorläufiger Bestimmung nach bei ca. 219° siedet.[2]) Die Ursachen davon werden wahrscheinlich in kurzer Zeit ihre Erklärung finden, doch muss über die

[1]) Nach persönlicher Mittheilung von Hrn. Demianoff.

[2]) Auf gleiche Weise muss Aschan's aus Bromtetrahydrobenzoësäure dargestellte Säure vorläufig als eine isomere betrachtet werden.

[3]) Ber. 23, 871.

natürlichen Naphtensäuren bemerkt werden, dass sich unter ihnen Derivate anderer Polymethylenkerne befinden können; so kann die von Aschan aus Naphta erhaltene Säure $C_7H_{12}O_2$, die bei 215°—217° siedet, falls sie nur rein ist, ein Derivat des Pentamethylenkerns $C_5H_8\begin{matrix}CH_3\\CO_2H\end{matrix}$ sein. — Zu den einbasischen Oxysäuren gehört die Chinasäure, die schon seit langer Zeit bekannt ist. Diese Tetraoxyheptanaphtensäure

$$C_6H_7(OH)_4CO_2H$$

giebt beim Kochen mit Jodwasserstoff leicht Benzoësäure, während bei der Destillation derselben ausser Benzoësäure noch Phenol, Brenzkatechin und Hydrochinon erhalten werden. Zu den zwei- und mehrbasischen Säuren gehören die Hexahydrosäuren, die von Baeyer aus Phtal-, Terephtal- und Mellithsäure dargestellt wurden, sowie die sogenannte Succinylbernsteinsäure.

Die Reihe C_nH_{2n-2}. (Naphtylenreihe.)

Durch Abspaltung von Halogenwasserstoff aus den Monohalogenderivaten der Naphtene werden sehr leicht Naphtylene C_nH_{2n-2} erhalten, die zwei Atome Brom fixiren und in Schwefelsäure sich lösen. Besonders charakteristisch ist für dieselben die Fähigkeit, Sauerstoff in freiem Zustande zu absorbiren, wobei sich manchmal übelriechende harzige Produkte bilden; dieselbe Eigenschaft, Sauerstoff zu fixiren, besitzt auch Menthen. Beim Erwärmen mit Jodwasserstoff gehen die Naphtylene leicht wiederum in die Naphtene über, aus denen sie erhalten wurden.

Zu den Naphtylenen gehören natürlich die durch Hydrogenisation gebildeten Tetrahydrobenzole. Hierher gehören auch der anfangs von Weyl[1]) aus Camphersäure und Campher, später von Starodubski[2]) aus Campher vermittelst Jodwasserstoff dargestellte Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{18}$, sowie das Tetrahydroisoxylol Wreden's[3]) C_8H_{14} aus Camphan- und

[1]) Ber. 1, 96. Weyl glaubt, dass er dabei auch C_9H_{16} erhalten habe. Wreden hat gezeigt, dass die Camphersäure nur den Kohlenwasserstoff C_8H_{14} giebt, Starodubski erhielt, gleichfalls aus Campher, nur $C_{10}H_{18}$.

[2]) „Ueber die Beziehung der Naphtene zu den Hydroterpenen," Dissertation, Moskau 1890.

[3]) Ann. Chem. 187, 168.

Camphersäure und wahrscheinlich auch die von Renard[1]) aus den Produkten der trockenen Destillation des Colophoniums ausgeschiedenen Substanzen: Hepten und Okten, C_7H_{12}, C_8H_{14}, die er für Tetrahydrobenzole ansieht. Die von ihm angeführten Eigenschaften seiner Kohlenwasserstoffe gleichen im Ganzen denjenigen, die wir selbst für die Naphtylene beobachtet haben. Nach Renard's Beobachtungen wirkt concentrirte Schwefelsäure auf die Naphtylene polymerisirend. So erhielt er aus Hepten und Okten Kohlenwasserstoffe $C_{14}H_{24}$, Schmelzpunkt 230°—235° und $C_{16}H_{28}$, Schmelzp. 250°—260°, sowie Produkte weiterer Condensation. Besonders interessant ist die von Renard beobachtete directe Verbindung des Heptanaphtylens mit Wasser zu einem krystallinischen Dihydrate $C_7H_{16}O_2$. Ein Körper von solcher Zusammensetzung würde zur Klasse der Paraffine gehören, und es ist schwer anzunehmen, dass es sich unter solchen Umständen aus dem Kohlenwasserstoff C_7H_{12}, der nur zwei Bromatome fixirt, habe bilden können. Wir nehmen in demselben ein Mol. Krystallwasser an und rechnen ihn zu den einatomigen Alkoholen.

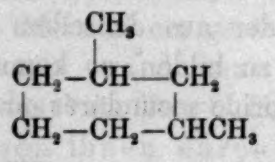
Bei längerer Berührung des Oktonaphtylens mit Wasser findet nach unserer Beobachtung nur die Bildung einer geringen Menge von Oktonaphtenalkohol statt. Bei Konowaloff's Untersuchung des Nononaphtens hat sich gezeigt, dass die Hydratation bedeutend leichter in Gegenwart von verdünnter Schwefel- und Chromsäure vor sich geht, wobei ein ziemlich reiner Alkohol $C_9H_{17}OH$ erhalten wurde. Die Chloride und Jodide C_nH_{2n-1} geben manchmal zwei isomere Naphtylene, wie z. B. Isooktonaphtylen, Schmelzp. 122°—124°, und Menthen verbinden sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure, andere dagegen fixiren dieselbe, sowie Bromwasserstoff, sogar beim Erwärmen schwer. Bei der Oxydation mit Chromsäure bekommt man vorwiegend Spaltungsprodukte, hauptsächlich Essigsäure. Bei einigen Naphtylenen hat man auch die Bildung zweibasischer aromatischer Säuren beobachtet. Weyl erhielt aus $C_{10}H_{18}$ Uvitinsäure (?), Wreden aus C_8H_{14} Isophtal-, sehr wenig Terephtal- und vielleicht Metatoluylsäure. Konowaloff fand bei der Oxydation des Nononaphtylens Bernsteinsäure.

[1]) Ann. chim. [6] 2, 223.

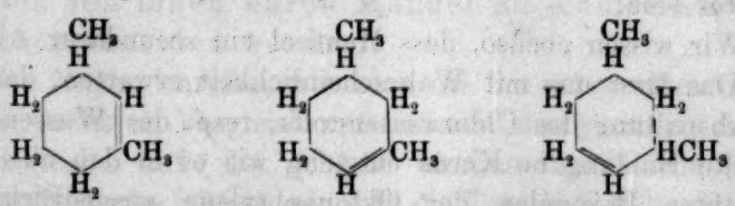
Oktonaphtylen, aus Oktonaphten, giebt nach meinen Versuchen keine Isophtalsäure. — Durch Einwirkung von Salpeterschwefelsäure erhielt Wreden aus seinem Kohlenwasserstoff 10% Trinitroisoxylol. Ich erhielt dasselbe Nitroprodukt auch aus Oktonaphtylen, wenn auch in viel geringeren Quantitäten. Im Folgenden gebe ich ein Verzeichniss der in genügender Reinheit erhaltenen Naphtylene.

	Formel	Siedepunkt	Spec. Gew.	Muttersubstanz
Heptanaphtylen	C_7H_{12}	102°—104°	$D\frac{0°}{0°}$ 0,7844	Naphtaheptanaphten
Oktonaphtylen	C_8H_{14}	119°—120°	$D\frac{0°}{0°}$ 0,814	Naphtaoktonaphten
etrahydroisoxylol	C_8H_{14}	118°—120°	„	Camphersäure
sooktonaphtylen	C_8H_{14}	122°—124°	„	Naphtaisooktonaphten
Nononaphtylen	C_9H_{16}	131°—133°	„	Naphtanononaphten
„	C_9H_{16}	135°—137°	„	
Dekanaphtylen	$C_{10}H_{18}$	von 155°	„	Naphtadekanaphten, Siedep. 160°—162°
„	$C_{10}H_{18}$	bis 165°[1])	„	
„	$C_{10}H_{18}$	159°—162°	$D\frac{0°}{0°}$ 0,8116	Dekanaphten, Siedep. 168°—170°
„	$C_{10}H_{18}$	167°—169°	$D\frac{0°}{0°}$ 0,8265	Campher (Starodubski)
Menthen	$C_{10}H_{18}$	169°—170°	$D\frac{0°}{0°}$ 0,8287	Menthol (Berkenheim)
ndekanaphtylen	$C_{11}H_{20}$	166°—171°	„	Naphtaendekanaphten
„	$C_{11}H_{20}$	176°—180°	„	

Die Möglichkeit der Bildung von Isomeren der eigentlichen Naphtylene, die sich durch Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen vom Kern bilden, ist aus der Formel der Naphtene leicht zu verstehen, z. B.

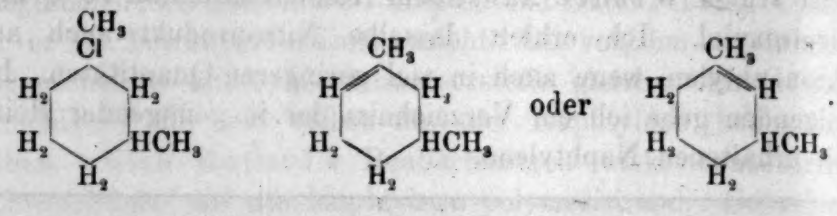


kann 3 isomere C_8H_{14} geben:



[1]) Hier sind augenscheinlich zwei Isomere vorhanden.

Aus einem Monochlorid können sich zwei Isomere bilden, z. B.



Wir haben beobachtet, dass Monochloride mit beständigem Siedepunkte im Allgemeinen nur ein Naphtylen geben. Doch kann die Beständigkeit des Siedepunktes in den Grenzen von 2°—3° natürlich noch nicht als Garantie für die Homogenität der Substanz dienen, da Isomere sehr nahe liegende Siedepunkte besitzen können.

Die Naphtylene unterscheiden sich von den Naphtenen durch einen scharfen, an das Terpentinöl erinnernden Geruch. Ihr Siedepunkt ist entweder derselbe, wie der des entsprechenden Naphtens, oder er liegt etwas höher oder niedriger.

Die Fähigkeit der Naphtylene, sich leicht an der Luft zu oxydiren, erinnert an dieselbe Eigenschaft bei den Terpenen. Dieses Verhalten zeigt sich nicht bei ihren Analogen, den Olefinen, und wird nur bei den höheren Acetylenen beobachtet.

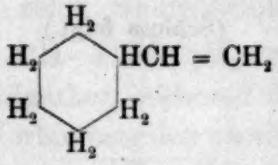
Alle Naphtylene, die wir oder andere Forscher erhalten haben, besitzen eine doppelte Bindung, d. h. sie bilden sich auf normalem Wege, wenn man darunter solche am besten bekannte Fälle versteht, wo die zweite Bindung unter benachbarten Kohlenstoffatomen vor sich geht.

Berücksichtigt man die Leichtigkeit, mit welcher die Monochlornaphtene bei verschiedenen Reactionen Salzsäure abspalten, und die Unfähigkeit der aus denselben erhaltenen Alkohole, entsprechende Säuren zu bilden, so kommt man zu dem Schlusse, dass diese Monochloride secundärer oder tertiärer Structur sind.

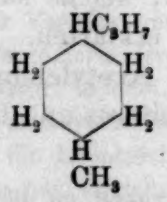
Wir wissen ebenso, dass Menthol ein secundärer Alkohol ist. Das lässt uns mit Wahrscheinlichkeit erwarten, dass bei der Abspaltung des Chlorwasserstoffs, resp. des Wassers eine doppelte Bindung im Kerne entsteht, wie es in den oben beigebrachten Beispielen der Oktonaphtylene ausgedrückt ist. Eine solche Structur wird auch durch die Eigenschaften der

Naphtylene bestätigt, welche eher an die Eigenschaften der Terpene erinnern, als an die der Olefine, ebenfalls auch durch das Zerfallen ihrer Moleküle bei der Oxydation mittelst Chromsäure.

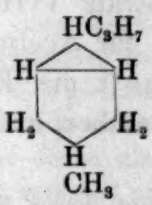
Es sind aber Naphtylene noch anderer Structur denkbar. Bei der Lage des Chloratoms in den Seitenketten werden nur Kohlenwasserstoffe von aliphatischer Structur entstehen, z. B.



und es wäre vielleicht zweckmässig, solche Substanzen als Pseudonaphtylene zu bezeichnen, indem man die Benennung Naphtylene für diejenigen Kohlenwasserstoffe behält, die durch Abspaltung von Wasserstoffatomen aus dem Kerne entstehen. Giebt man jedoch die Möglichkeit zu, dass sich die Atome nicht allein von den benachbarten Kohlenstoffatomen abspalten, so erhält man Moleküle mit sogenannter diagonaler Bindung. So kann sich z. B. aus Dekanaphten



Naphtylen



bilden.

Den Vorstellungen von den einfachen Bindungen gemäss muss ein solches Molekül ein gesättigtes sein. Den eigentlichen Naphtylenen wird man folglich eine Reihe von Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n-2} zur Seite stellen müssen, die sich von ihnen durch Mangel an Additionsfähigkeit unterscheiden werden.

Die Naphtylenreihe, wie auch die ihr entsprechende Olefinreihe, weist im Vergleich mit anderen eine geringere Anzahl von Derivaten auf. Es gehören hierher verschiedene tetrahydroaromatische Säuren, wie z. B. die Tetrahydrobenzoësäuren, die von Baeyer untersuchten Tetrahydroderivate der Phtal-

säuren und Pyromellithsäure, sowie einige dem Succinylbernsteinsäureäther entsprechende Derivate. Rechnet man aber hierzu noch alle entsprechenden Verbindungen aus der Gruppe der Terpene, so steigert sich die Zahl der Derivate der Naphtylene bedeutend, da auch die Borneole, Campher, Phenchylalkohol, die Terpilenöle, die unlängst von Wallach entdeckten Trichloride $C_{10}H_{15}Cl_3$ u. s. w. hinzukommen. Wir wenden uns jetzt zu der Frage, inwieweit eine solche Annahme begründet ist.

(Schluss folgt.)

Zur Constitution des Natriumacetessigäthers[1]);

von

Arthur Michael.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther haben Conrad und Guthzeit[2]) eine gegen Alkalien ganz neutrale Verbindung erhalten, welche sie, trotz diesem Verhalten, für Acetmalonsäureäther erklärten. Später untersuchte Lange[3]) die Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureäther, und nahm ohne Weiteres an, dass der

---

[1]) Das Manuskript dieser Mittheilung wurde zuerst an die Redaction der Berichte gesandt, welche dasselbe am 24. März erhielt. Da ich nach Verlauf von länger als fünf Wochen nichts Weiteres von meiner Arbeit hörte, schrieb ich etwa am 1. Mai an die Redaction und bat, im Falle mein Manuskript nicht angenommen würde, um die Zurücksendung desselben. Am 6. Mai, also über sechs Wochen nachdem man es erhalten hatte, bekam ich es wieder zurück. Es wurde mir mitgetheilt, dass „die redactionelle Erledigung Ihrer Abhandlung zur Constitution des Acetessigesters durch die Publicationscommission verzögert worden ist. Ihre Abhandlung ist nach Ansicht der Commission einer Kürzung zu unterziehen, ehe sie in den Berichten zur Veröffentlichung gelangen kann."

Indem ich diese Notiz dem Urtheil des Lesers überlasse, scheint mir jede Bemerkung überflüssig.

[2]) Ann. Chem. 214, 231.

[3]) Ber. 17, 1325.

so gewonnene Acetmalonsäureäther identisch sei mit dem Conrad-Guthzeit'schen Körper. Kurze Zeit darauf habe ich[1]) nachgewiesen, dass es sich eigentlich um zwei grundverschiedene Verbindungen handelt, da der Lange'sche Körper stark ausgesprochene saure Eigenschaften besitzt, während das aus Acetessigäther dargestellte Isomere in der That ganz neutral ist. Ich habe ferner aus meinen weiteren Versuchen geschlossen, dass dem aus Natriumacetessigäther gewonnenen sogenannten Acetmalonsäureäther sehr wahrscheinlich die Constitution $CH_3—\dot{C}OCOOC_2H_5—\dot{C}H—COOC_2H_5$ zukommt, und nannte ihn Carbäthoxylacetessigäther, während die aus Natriummalonsäureäther erhaltene Verbindung den wirklichen Acetmalonsäureäther von der Constitution $CH_3—CO—CH=(COOC_2H_5)_2$ repräsentirt. Aus diesen Resultaten habe ich ferner den Schluss gezogen, dass Natriumacetessigäther die Constitution

$$CH_3—CONa—CH—COOC_2H_5$$

besitzt, im Gegensatz zu dem freien Aether, welchem die Structur $CH_3—CO—CH_2—COOC_2H_5$ zukommt.[2])

Einige Zeit nachher haben Claisen und Zedel[3]) mit-

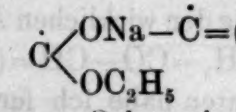
---

[1]) Dies. Journ. [2] **37**, 473.

[2]) In dieser Mittheilung wurde, so viel mir bekannt ist, zum ersten Mal der Versuch gemacht, zu zeigen, dass die Erscheinung, die man unter Tautomerie, Desmotropie oder Pseudoform begriffen hat, eigentlich nicht existirt in dem Sinne, dass unter den gleichen Bedingungen einem Körper zwei verschiedene Constitutionen zukommen können. Es wurden gerade die hauptsächlichsten Fälle, bei denen man Desmotropie angenommen hat, eingehend betrachtet und versucht nachzuweisen, dass die eigentliche Erklärung der Erscheinung entweder in den verschiedenen Bedingungen der Reactionen liegt oder dass man ohne Weiteres für Derivate oder Salze eine gleichartige Constitution für die Ursubstanzen angenommen hat, und endlich in der bei organischen Reactionen ungenügend berücksichtigten Erscheinung der Addition zu suchen ist. Diese Ansicht wurde in späteren Mittheilungen (dies. Journ. **42**, 19 u. **44**, 125) weiter verfolgt, und sie scheint mir noch die einzige rationelle Erklärung, die man dafür vorgeschlagen hat. Da man unter Desmotropie, Tautomerie oder Pseudoform doch einen wesentlich verschiedenen Begriff von der Erscheinung hat als nach der obigen Auffassung, und auch die Aufgabe der Chemie ihr gegenüber (vergl. das. **42**, 23) ganz anders ist, so erlaube ich mir für sie, in dem von mir gebrauchten Sinne, den Namen Merotropie vorzuschlagen.

[3]) Ber. **21**, 3567.

getheilt, dass sie auf Grund von Dampfdichtebestimmungen zu der Ansicht gekommen sind, der Carbäthoxylacetessigäther und der Methintricarbonsäureäther wirklich den Acetmethintricarbonsäureäther, resp. den Carbintetracarbonsäureäther darstellen. In Betreff des letzten Aethers war dieser Schluss allerdings sehr befremdend, da ich nachgewiesen hatte, dass die Angaben von Conrad und Guthzeit über die Neutralität des Methintricarbonsäureäthers nicht richtig waren, und der Aether nicht allein ausgesprochen saure Eigenschaften besitzt, sondern auch ein Natriumderivat von der Constitution $CNa(COOC_2H_5)_3$, oder nach meiner Anschauung



zu bilden vermag. Schon in demselben Heft theilt aber Claisen[1]) mit, dass die weitere Untersuchung dieser Aether ihn überzeugt habe, es handle sich nicht um zweifach-, sondern mono-carbäthoxylirte Derivate des Acetessig-, resp. Malonsäureäthers, da Dampfdichtebestimmungen im luftleeren Raum, sowie eine Molekularbestimmung nach dem Raoult'schen Verfahren keinen Zweifel über die niedrigere Molekulargrösse derselben gelassen haben.

In der allerletzten Zeit ist eine Arbeit von J. U. Nef[2]) erschienen, worin angegeben wird, dass es ihm gelungen sei, „den Vorgang, der bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natracetessigäther stattfindet, völlig aufzuklären.“[3]) Derselbe hat nachgewiesen, dass etwas Acetmalonsäureäther neben Carbäthoxylacetessigäther bei der betreffenden Reaction sich bildet, und ertheilt nun letzterer Verbindung auf Grund zweier Verbrennungen und „der gemachten Erfahrungen beim Dibenzoyl- und Diacetylacetessigäther“[4]) die von Claisen verlassene Constitutionsformel eines Acetmethintricarbonsäureäthers. Da der Unterschied zwischen dem Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalte der betreffenden Verbindungen weniger als ein Procent beim Kohlenstoff und die Hälfte beim Wasserstoff beträgt, und die erwähnten Resultate von Nef auch mit der von mir angegebenen Constitution in Uebereinstimmung sind,

[1]) Ber. 21, 3397.
[2]) Ann. Chem. 256, 52. [3]) Das. S. 57. [4]) Das. S. 106.

so konnte ich seinen Beweis keineswegs als endgültig betrachten, namentlich aber weil ich schon vor längerer Zeit Versuche mit den entsprechenden Aethylhomologen angestellt habe und Resultate erhielt, die entschieden gegen eine solche Auffassung sprachen.

Ich habe meine früheren Versuche über die Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumacetessigäther, in Gegenwart von Aether, wiederholt, und kann constatiren dass in der That etwas Acetmalonsäureäther bei dieser Reaction gebildet wird, aber ich erhielt denselben bei meinen Versuchen in weit geringerem Verhältniss als Nef angegeben hat. Eine durch wiederholtes Fractioniren im Vacuum constant siedende Probe von Carbäthoxylacetessigäther, wie ich ihn früher erhalten habe, giebt allerdings noch eine schwache Rothfärbung mit Eisenchloridlösung, aber die Menge des darin enthaltenen Acetmalonsäureäthers ist sehr gering, und hätte unmöglich irgend einen Einfluss auf meine Verbrennungen oder früheren Resultate ausgeübt haben können. Es wurde aber ein solches Produkt durch Ausziehen mit verdünnten Soda- und Natronlösungen weiter gereinigt, und der bei 136° unter 20 Mm. Druck (Metallbad 165°) siedende reine Aether lieferte bei den Verbrennungen mit Bleichromat Zahlen, die sehr genau mit den von der Theorie für die Constitution

$$CH_3—\dot{C}OCOOC_2H_5—\dot{C}H—COOC_2H_5$$

verlangten übereinstimmten. Es wurde ferner die Dampfdichte des Körpers nach dem Hofmann'schen Verfahren im luftleeren Raum ausgeführt, und das Resultat desselben lässt keinen Zweifel zu, dass es sich hier um einen Di- und nicht um einen Tricarbonsäureäther handelt.

Nach der Angabe von Nef[1]) soll ein solches Produkt durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure eine weitere Reinigung erfahren, und ich habe es auch auf diese Weise behandelt, aber ich halte die weitere Angabe von Nef, dass der reine Körper dabei nicht angegriffen wird, nicht für richtig, denn es wurde ein nicht unbedeutender Theil des einmal behandelten Körpers durch Wiederholung des Processes

[1]) Ann. Chem. 256, 106.

zerstört. Auch ist die Behandlung mit Salpetersäure überflüssig, weil weder der Siedepunkt des Körpers, noch die Resultate der Verbrennungen dadurch irgendwie geändert werden.[1]) Eine Dampfdichtebestimmung im Vacuum zeigte ebenfalls, dass dem Aether das Molekulargewicht 202 und nicht 274 zukommt.

Es wurde schon in meiner früheren Arbeit[2]) darauf hingewiesen, dass eine Lösung des Phenylhydrazinacetatgemisches auf Carbäthoxylacetessigäther unter Bildung von einer krystallinischen Verbindung einwirkt. Es entsteht bei dieser Reaction ein Gemenge von Phenylmethylpyrazolon, und ein bei 80°—81° schmelzender Körper, welcher wahrscheinlich die Constitution $C_6H_5—NH—NH—COOC_2H_5$ besitzt.[3]) Die Bildung des Pyrazolons ist wahrscheinlich durch Entstehung von Acetessigäther und darauf folgende Einwirkung von Phenylhydrazinacetat veranlasst, da ich mich überzeugt habe, dass es, auch in der Kälte, auf diese Weise gebildet wird.[4])

Freies Phenylhydrazin soll nach Nef[5]) unter Bildung von Wasser und Acetessigäther auf den Körper einwirken, ich habe aber die Entstehung von keiner dieser Verbindungen bei dieser Reaction beobachten können, und neben der bei 80°—81° schmelzenden Verbindung nur ein saures und ein neutrales Oel gewonnen, worüber ich später berichten werde.

Ich habe schon vor einigen Jahren die Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriummalonsäureäther und Chlorkohlensäureäther auf Natriumäthylacetessigäther studirt und gefunden, dass bei diesen Reactionen isomere Körper gebildet werden. Da die Möglichkeit der Bildung von anderen als Monoderivaten der betreffenden Ursubstanzen in diesem Falle ausgeschlossen ist, so sind diese Versuche für die vorliegende Frage von besonderer Wichtigkeit, und ich habe deshalb in der letzten Zeit

---

[1]) Ich konnte bei den Verbrennungen dieser sehr schwer verbrennbaren Substanz nur unter Anwendung von Bleichromat zu guten Resultaten gelangen. Nef hat seine Analysen vielleicht im offenen Rohr ausgeführt und diese Methode lieferte stets zu niedrige Zahlen.

[2]) Dies. Journ. [2] 37, 496.

[3]) Eine Verbindung von dieser Constitution ist vor Kurzem von Heller (Ann. Chem. 263, 278) beschrieben worden. E. v. M.

[4]) Knorr (Ann. Chem. 238, 147) hat es schon durch Erhitzen auf diese Weise erhalten.

[5]) Ann. Chem. 266, 107.

meine früheren, noch nicht veröffentlichten Versuche, wiederholt und bin wieder zu den nämlichen Resultaten gekommen.

Durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf Natriumäthylacetessigäther in ätherischer Lösung entsteht als Hauptprodukt der neutrale, bei 146° unter 20 Mm. Druck unzersetzt siedende Carbäthoxyläthylacetessigäther von der Constitution:

$$CH_3-COCOOC_2H_5-\underset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{\dot{C}}}-COOC_2H_5.$$

Dieser Aether wird schon in der Kälte durch festes Natriumäthylat glatt in Aethylacetessigäther, etwas Kohlensäureäther und kohlensaures oder äthylkohlensaures Natrium zersetzt. Mit Phenylhydrazin verhält er sich analog dem Carbäthoxylacetessigäther, indem dabei die Verbindung $C_6H_5NH-NHCOOC_2H_5$ gebildet wird.

Aus dem Produkt der Einwirkung von Acetylchlorid auf Natriumäthylmalonsäureäther ist das ebenfalls neutrale, bei 137° unter 20 Mm. Druck siedende Isomer dargestellt worden,

$$CH_3-CO-\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}=(COOC_2H_5)_2$$

welchem die Constitution zukommt. Dieser Körper wird von festem Natriumäthylat glatt in Aethylmalonsäureäther, Essigäther und Natriumacetat zersetzt, erleidet in ätherischer Lösung bei der Behandlung mit Kalilösung eine Zersetzung in Acetat und Aethylmalonsäureäther. Freies Phenylhydrazin wirkt leicht auf den Aether ein unter Bildung von $C_6H_5-NH-NH-CO-CH_3$. Die Gegenwart von einem Ketoncarbonyl in dem Körper konnte aber durch Einwirkung von Phenylhydrazinacetatgemisch in verdünnter alkoholischer Lösung bewiesen werden, indem das bei 43°—44° schmelzende Hydrazon von der Constitution

$$CH_3-\overset{\displaystyle C_6H_5HN_2}{\overset{\displaystyle |}{C}}-\overset{\displaystyle C_2H_5}{\overset{\displaystyle |}{C}}=(COOC_2H_5)_2$$

auf diese Weise gewonnen worden ist.[1]) Die isomeren Derivate aus Aethylacetessig- und Aethylmalonsäureäther zeigen demnach Verschiedenheiten in ihren Eigenschaften, wie sie kaum frappannter gedacht werden können.

---

[1]) Diese Beobachtung scheint mir von Wichtigkeit, da sie zeigte, wie auf eine solche, durch Anhäufen von negativen Radicalen bedingte,

Auf analoge Weise ist auch der unter 20 Mm. Druck bei 137° siedende Carbäthoxylmethylacetessigäther,

$$CH_3-\dot{C}OCOOC_2H_5-\dot{C}(CH_3)-COOC_2H_5,$$

sowie der isomere, unter gleichem Druck bei 131°—131,5° siedende Acetylmethylmalonsäureäther dargestellt worden. Diese Verbindungen erleiden durch festes Natriumäthylat und Phenylhydrazin ganz ähnliche Zersetzungen, wie sie oben bei den entsprechenden Aethylverbindungen beschrieben worden sind.

Sind die freien Acetessigäther und ihre Natriumderivate merotropische Körper, so wäre es wohl möglich, dass sie sich verschieden in ihrem Verhalten gegen Phenylhydrazin erweisen würden, obwohl auch die Möglichkeit der Bildung von Hydrazonen oder Hydrazoverbindungen durch Addition des Hydrazins zu den ungesättigten Natriumderivaten und darauffolgende Abspaltung von Natriumhydrat vorhanden ist. Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Acetbernsteinsäureäther haben schon Knorr und Blank[1]) das neutrale, bei 80° schmelzende Hydrazon oder Hydrazoderivat erhalten. Gänzlich verschieden verhält sich indessen der in Aether oder absolutem Alkohol gelöste Natriumacetbernsteinsäureäther, indem ein krystallinisches Natriumderivat desselben von der Zusammensetzung $C_{12}H_{11}NaO_3N_2$

---

leicht zersetzliche Verbindung das Phenylhydrazin gerade wie ein Alkali wirkt, dass aber man bei solchen Körpern immerhin die Gegenwart von einem Ketoncarbonyl durch Anwendung des Acetatgemisches nachweisen kann. Es wäre von Interesse, das Verhalten von Dibenzoyl- und Diacetylacetessigäther in dieser Beziehung zu untersuchen, da man, ohne zu beweisen, die Gegenwart von zwei an Kohlenstoff gebundene Benzoyl-, resp. Acetylgruppen angenommen hat. Ich möchte hervorheben, dass man nach meinen früheren Versuchen (dies. Journ. [2] 44, 119) die Bildung von oxim- und hydrazonartigen Derivaten durch Einwirkung von Hydroxylamin, Phenylhydrazinacetat oder -chlorhydrat nicht für einen absoluten Beweis für die Gegenwart von Formyl- oder einem Ketoncarbonyl mehr halten darf, da man in dem Acetondiessigsäuredilacton eine Verbindung hat, welche nach dieser Reaction zwei Ketoncarbonyle enthalten sollte, worin aber höchst wahrscheinlich keine solche Gruppe vorhanden ist, und dieses Dilacton ist nur ein Repräsentant von einer Klasse von Verbindungen, die sich wohl ähnlich verhalten werden.

[1]) Ber. 17, 2051.

in ziemlich glatter Weise entsteht; aus diesem wurden durch Behandeln mit Säuren grosse, weisse, bei 175°—177° schmelzende Prismen gewonnen, die sauren Eigenschaften besitzen. Diese Verbindung ist ein Derivat der Acetbernsteinsäure von der Constitution $\begin{array}{l} CH_3-CO-CH-CO \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad CH_2-CO \end{array}\!\!>N_2HC_6H_5$ und ihr Natriumderivat entsteht auch, wenn man einen grossen Ueberschuss von Hydrazin anwendet. Auf Natriumäthylacetessigäther wirkt auch Phenylhydrazin ein, aber die Reaction ist von complicirterer Natur als die eben erwähnte. Es entsteht das an der Luft entzündliche Natriumderivat des β-Acetphenylhydrazides, Valeriansäureäther, Phenyläthylmethylpyrazolon und ein niedriger schmelzender Körper, dessen Reindarstellung mir noch nicht gelungen ist, da ich ihn bisher nicht frei von Pyrazolon erhalten konnte. Aehnlich verhält sich der Natriumacetessigäther; ich werde über diese für die vorliegende Frage nicht unwichtigen Versuche später berichten.

Die Bildung von Phenylmethylhydrazolon durch Einwirkung von Phenylhydrazinacetat auf Acetessigäther in der Kälte, sowie meine Beobachtungen über die Verschiedenheit in dem Verhalten von Phenylhydrazinchlorhydrat gegen Lävulinsäure und ihren Aether[1]), veranlasste mich auch das Verhalten von Acetessigsäureäther gegen das Salz zu untersuchen; da, obwohl E. Fischer[2]) keine Einwirkung bei Acetessigsäure bemerkt hat, auch in diesem Falle die gleichen Differenzen bei dem Äther, wie sie bei den Lävulinsäurederivaten vorkommen, existiren dürften. In der That entstehen die Salze der Pyrazolone schon in der Kälte überaus leicht durch Stehenlassen von Acetessigäther und seinen Homologen mit wässerigen Lösungen von salzsaurem Phenylhydrazin, oder auch anderen Salzen der Base, und die Geschwindigkeit der Pyrazolonbildung kann durch Zusatz von einigen Tropfen freier Säure erhöht werden. Sobald die letzten Tropfen des Äthers in Lösung gegangen sind, hat man nur die Lösung sorgfältig zu neutralisiren, um das entsprechende Pyrazolon, fast in quantitativer Menge, zu erhalten. Diese Reaction wurde häufig

---

[1]) Dies. Journ. [2] **44**, 114.

[2]) Ann. Chem. **236**, 146.

in der vorliegenden Untersuchung benutzt, um die Gegenwart von Acetessigäther und seinen Homologen nachzuweisen, und sie wird sicherlich auch bei anderen Untersuchungen von Nutzen sein, da man nur des Bruchtheiles eines Gramms bedarf, um den Aether zu charakterisiren.

Die Bildung von Pyrazolonen bei diesen Reactionen ist wohl von einer vorausgehenden Bildung des betreffenden Hydrazons oder Hydrazoderivates begleitet werden und es schien von Interesse, das Verhalten jener Verbindungen gegen Säuren, sowie von Aldehyden und Ketonen gegen salzsaures Phenylhydrazin zu untersuchen. E. Fischer[1]) hat schon darauf hingewiesen, dass α-Carbonylsäuren mit Phenylhydrazin Hydrazone liefern, auch in Gegenwart einer Mineralsäure, während die freien β-Carbonylsäuren, ähnlich den gewöhnlichen fetten Ketonen, solche Derivate nicht geben. Auch Elbers[2]) bemerkte eine Hydrazonbildung bei der Einwirkung von salzsaurem Phenylhydrazin auf Glyoxylsäure. Meine Versuche zeigten, dass Aldehyde, mit einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin, auch in Gegenwart von wenig freier Mineralsäuren, in Berührung gebracht, sofort unter Bildung der betreffenden Hydrazone einwirken, die identisch sind mit denen, welche Fischer und seine Mitarbeiter mittelst Phenylhydrazinacetatlösung erhalten haben. Etwas verschieden verhalten sich die einfachen Ketone gegen das salzsaure Phenylhydrazin, indem die Hydrazonbildung erst nach längerem Stehen vor sich geht, während nach Fischer mit der Acetatlösung dieselbe sofort stattfindet. Eine wässrige Lösung von Phenylhydrazinchlorhydrat ist daher ein ausgezeichnetes Reagens auf Aldehyde, und kann ferner, verbunden mit der Acetatprobe, benutzt werden, einfach zusammengesetzte Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden, oder allein auch zur Trennung von Gemischen derselben benutzt werden.

Obige Versuche machten es sehr wahrscheinlich, dass der Pyrazolonbildung aus Acetessigsäureäther und Homologen desselben und salzsaurem Phenylhydrazin die Bildung von dem entsprechenden Hydrazon oder Hydrazoderivat vorangeht, und dass dies in der That der Fall ist, wurde beim Acetessigäther

[1]) Ann. Chem. 236, 146. [2]) Das. 237, 354 u. Ber. 17, 577.

nachgewiesen. Das feste Phenylhydrazinderivat des Acetessigäthers erhält man nach Nef durch Zusammenbringen der Reagentien in ätherischer Lösung unter Zusatz von Calciumchlorid, darauffolgendes Ausziehen mit verdünnter Natronlauge und Schwefelsäure, um unangegriffenen Acetessigäther und Phenylhydrazin zu entfernen, und Abdunsten im Vacuum. Ich hatte schon vor der Veröffentlichung der Nef'schen Arbeit den festen Körper einfach durch Zusammenbringen obiger Verbindungen in ätherischer Lösung, unter Abkühlen, Entfernung des in fast theoretischer Menge gebildeten Wassers durch Natriumsulfat und Stehenlassen der filtrirten Lösung im Vacuum, dargestellt. Das Produkt erstarrt bald zu einer festen Masse, die schon fast rein ist. Die Behandlung mit Alkali und Säure, wie Nef dies thut, ist zu vermeiden, weil dadurch weder Acetessigäther noch Phenylhydrazin entfernt werden, wie Nef dies glaubt, sondern es wird nur Pyrazolonbildung unter Verlust der entstandenen Hydrazoverbindung veranlasst. Freie Mineralsäuren, sowie Alkalien, wirken momentan auf die Hydrazoverbindung ein, indem sie dieselbe fast quantitativ in das entsprechende Salz oder das Natriumderivat des Phenylmethylpyrazolons überführen.[1])

Nach diesen Beobachtungen war es wahrscheinlich, dass Antipyrin direct durch Erhitzen von jodwasserstoffsaurem Phenylhydrazin, Methylalkohol und Acetessigäther in einer Operation gewonnen werden konnte, und es ist mir gelungen, es auf diese Weise direct zu erhalten; sowie auch durch Einwirkung von Salzen des symmetrischen Methylphenylhydrazins auf Acetessigäther.

Die Details dieser Versuche gedenke ich in der nächsten Zeit zu veröffentlichen, und ich werde dann die Gelegenheit nehmen auf die Ansichten des Herrn Nef über die Constitution von Acetessigäther näher einzugehen. Ich möchte, vorgreifend, schon hier bemerken, dass mehrere der Versuche, auf die Nef jenen Theil seiner Ansichten gründet, die ihm eigenthümlich sind, unrichtig sind; wie z. B. die Angabe, dass

[1]) Ich beabsichtige, das Phenylhydrazinchlorhydrat auch in seinem Verhalten gegen Phloroglucin und andere Verbindungen, über deren Auffassung als Keton- oder Carbinolderivate man noch im Zweifel ist, zu untersuchen.

Aethylacetessigäther von Natrium in ätherischer Lösung gar nicht reducirt wird und daher die theoretische Menge Wasserstoff entsteht. Aus diesen Versuchen schliesst Nef, dass diesem Körper eine andere Constitution zukommt, als dem Diäthylacetessigäther, aber ich finde bei neueren Versuchen, dass eine Reduction auch mit Aethylacetessigäther stattfindet, und nur etwa $^5/_7$ der von der Theorie verlangten Menge Wasserstoffs frei wird; oder, dass der durch Siliciumchlorid getrocknete Malonsäureäther nicht durch Natrium angegriffen wird, während der wirkliche Thatbestand ist, dass der Aether bei dieser Behandlung durch die Bildung von Salzsäure und einem hochsiedenden Siliciumderivat stark verunreinigt wird und auch dieses Gemisch von Natrium angegriffen wird.

Ueber Lavendelöl und Bergamottöl;

von

J. Bertram und H. Walbaum.

Das ätherische Oel der Lavendelblüthen (Lavandula vera D. C.) ist ein wichtiger Handelsartikel, welcher namentlich in der Parfümerie, in der Lackfabrikation und in der Porzellanmalerei eine grosse Rolle spielt.

Man unterscheidet zwei verschiedene Sorten von Lavendelöl. Das englische Oel, sog. Mitcham-Lavendelöl, findet wegen seines hohen Preises nur beschränkte Anwendung. Dagegen ist das französische Fabrikat, welches in Südfrankreich in grossen Mengen, 30000—40000 Kilo jährlich, gewonnen wird, als die eigentliche Handelswaare zu bezeichnen. — Die Preislisten der französischen Händler führen eine Reihe verschiedener Qualitäten des Lavendelöls auf, deren Preise z. Z. von $3^1/_2$ Fr. bis 16 Fr. pr. Kilo differiren.

Diese grossen Preisunterschiede sind zum Theil auf die mehr oder minder gute Beschaffenheit der destillirten Pflanzentheile zurückzuführen, hauptsächlich aber beruhen sie darauf, dass die Verfälschung des Lavendelöls mit anderen wohlfeileren ätherischen Oelen, Terpentinöl und Spiköl (aus den

Blüthen von Lavandula Spica Chaix) in ausgedehntester und ungenirtester Weise betrieben wird.

Unter diesen Umständen ist die Beurtheilung der Qualität und Reinheit des Lavendelöls für den Consumenten von grösster Wichtigkeit.

Die zu diesem Zwecke bisher angewandten Prüfungsmethoden beschränkten sich neben der Geruchsprobe auf die Feststellung des spec. Gew. und der Löslichkeit in verdünntem Alkohol. In neuerer Zeit hat man noch das optische Drehungsvermögen und die Siedetemperatur des Oels zur Beurtheilung herangezogen (vergl. Handelsbericht von Schimmel u. Co., October 1888 und October 1890). Auf diesem Wege sind nun allerdings schätzbare Anhaltspunkte gewonnen worden, doch kann man keineswegs behaupten, dass die Frage damit zu einem befriedigenden Abschluss gekommen sei. Es fehlt bisher die eigentliche wissenschaftliche Grundlage, denn die Zusammensetzung des Lavendelöls und die chemische Natur seiner Bestandtheile ist noch unbekannt.

In der Literatur finden sich über diesen Gegenstand nur wenige dürftige und zum Theil widersprechende Angaben:

Dumas[1]) untersuchte ein — wahrscheinlich von Proust herrührendes — Präparat von „Lavendelcamphor", welches sich in der Sammlung des Collège de France befand, und wies dessen Identität mit dem Laurineencamphor ($C_{10}H_{16}O$) nach.

Nach Angaben von Kane[2]) soll das Lavendelöl $^1/_4$—$^1/_2$ seines Gewichts an Stearopten (Laurineencamphor?) enthalten. Seine Analysen des flüssigen Antheils führten zu keinem bestimmten Ergebniss.

Lallemand[3]) fand einen linksdrehenden Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$, welcher von 200°—210° siedet und ein flüssiges, wenig beständiges Chlorhydrat $C_{10}H_{16}.2HCl$ liefert. Ferner ist nach ihm Essigsäure und wahrscheinlich auch Valeriansäure theils frei, theils gebunden in dem Oel vorhanden.

Bruylants[4]) isolirte ein Terpen $C_{10}H_{16}$, welches bei 162° siedet und ein festes Monochlorhydrat giebt. Er wies neben Essigsäure auch noch Ameisensäure nach. Der Hauptbestand-

[1]) Ann. Chem. 6, 248. [2]) Das. 32, 287. [3]) Das. 114, 198.
[4]) Journ. de pharm. et de chimie [4] 30, 139—140.

theil (45%) des Oels ist nach Bruylants ein dünnflüssiges Oel, welches die Zusammensetzung eines Gemisches von flüssigem Borneol ($C_{10}H_{18}O$) und Camphor ($C_{10}H_{16}O$) besitzt. Beim Abkühlen des Gemisches auf —25° wurde nichts Festes ausgeschieden. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhält man daraus einen Essigäther, welcher bei 230° siedet und beim Behandeln mit alkoholischem Kali einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ und essigsaures Kali giebt.

Durch Oxydation des Gemisches mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure wird gewöhnlicher Camphor erhalten. Spätere Untersucher konnten keinen Laurineencamphor auffinden (vergl. Flückiger, Pharmacognosie).

Da man aus den Angaben in der Litteratur kein klares Bild über die Zusammensetzung des Lavendelöls gewinnen konnte, so haben wir diesem Gegenstande unsere Aufmerksamkeit zugewandt und erlauben uns im Folgenden über die Ergebnisse unserer Arbeiten zu berichten.[1])

Zur Untersuchung wurde theils bestes französisches Fabrikat, theils von uns selbst aus getrockneten französischen Blüthen dargestelltes Oel verwendet. Nachdem wir durch sorgfältigen Vergleich die Ueberzeugung erlangt hatten, dass das französische Oel durchaus rein und unverfälscht war, diente uns dieses als Ausgangsmaterial.

Bei gewöhnlichem Luftdruck siedet das Lavendelöl zwischen 185° und 230°, wobei jedoch das Auftreten eines scharfen Geruches nach Essigsäure auf Zersetzung deutet. Im Vacuum ist es dagegen unzersetzt destillirbar, bei 16 Mm. Druck zwischen 70° und 115°, in der Hauptmenge von 95°—105° übergehend. Doch konnten wir selbst durch oftmals wiederholtes Fractioniren kein vollkommen einheitliches Produkt daraus abscheiden. Das Auftreten saurer Dämpfe bei der Destillation macht es wahrscheinlich, dass im Lavendelöl esterartige Verbindungen enthalten sind. Nachdem ein Versuch die Richtigkeit dieser Vermuthung erwiesen hatte, wurde ein grösseres Quantum Oel mit alkoholischem Kali behandelt.

---

[1]) Ein kurzes Referat findet sich im Handelsbericht von Schimmel u. Co. vom 1. April 1892.

Verseifung des Lavendelöls.

5 Kilo Lavendelöl wurden mit einer Lösung von 2,4 Kilo Kalihydrat in 5 Kilo 94procent. Alkohol während 9 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurden die flüchtigen Bestandtheile des Oels durch Destillation mit Wasserdampf gewonnen, wobei ein farbloses, dünnflüssiges Oel erhalten wurde, dessen Geruch gänzlich von dem des Lavendelöls abweicht; wie die weitere Untersuchung (s. unten) ergab, besteht dasselbe hauptsächlich aus einem Alkohol von der Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$.

Zum Nachweis der bei der Verseifung an das Alkali gebundenen Säuren wurde folgendermassen verfahren: die nach dem Abdestilliren der flüchtigen Bestandtheile verbleibende alkalische Flüssigkeit wurde mit Schwefelsäure stark sauer gemacht und die so in Freiheit gesetzten Säuren mit Wasserdampf abdestillirt. Das Destillat wurde mit Soda neutralisirt, und die Salzlösung eingedampft. Beim Erkalten krystallisirte ein Natronsalz in schönen Krystallen aus. Dieses Natronsalz lieferte beim Erwärmen mit H_2SO_4 und Alkohol Essigäther, durch Umsetzung mit Silbernitrat das in langen Nadeln krystallisirende Silberacetat.

0,4526 Grm. Salz gaben 0,2913 Grm. Ag = 64,36 %. (CH_3COOAg enthält 64,67 % Ag.)

Die Mutterlauge dieses Silbersalzes lieferte nach dem Eindampfen wiederum nur essigsaures Silber, wie aus der Analyse dieser zweiten Krystallisation hervorgeht.

0,3499 Grm. gaben 0,2255 Grm. Ag = 64,45 %.

Die Mutterlauge, aus welcher das essigsaure Natron auskrystallisirt war, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und alsdann mit Aethyläther ausgeschüttelt. Dieser Aetherauszug hinterliess nach dem Verdunsten des Lösungsmittels ein in Wasser wenig lösliches Gemenge öliger Fettsäuren, welches von 100° bis 200° siedete.

Die höheren Fractionen absorbirten Brom, scheinen also ungesättigte Säuren zu enthalten. Die Fraction 165°—175°, welche in etwas grösserer Menge vorhanden war, und nach Buttersäure und Valeriansäure roch, wurde in das Silbersalz übergeführt. Dieses krystallisirte aus heissem Wasser in feinen

Nadeln und besass die Zusammensetzung des buttersauren Silbers. Mehrfaches Umkrystallisiren war ohne Einfluss auf die Zusammensetzung des Salzes.

1. 0,1466 Grm. Salz gaben 0,0805 Grm. Ag = 54,91 %.
2. 0,1742 Grm. Salz gaben 0,0958 Grm. Ag = 55,0 %.
3. 0,2833 Grm. Salz gaben 0,1558 Grm. Ag = 54,99 %.
4. 0,1956 Grm. Salz gaben 0,1075 Grm. Ag = 54,92 %.

Berechnet für buttersaures Silber: 55,38 % Ag.

Wahrscheinlich sind auch noch andere Fettsäuren, Propionsäure und Valeriansäure, zugegen. Der Hauptmenge nach ist die Säure des Lavendelöls Essigsäure, alle anderen Säuren sind nur in geringen Mengen vorhanden. Ameisensäure konnten wir, im Gegensatz zu den Angaben Bruylant's, nicht auffinden.

Wie oben angegeben, erhält man durch Erhitzen des Lavendelöls mit alkoholischem Kali und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf ein farbloses, angenehm riechendes Oel. Dasselbe siedet bei Atmosphärendruck unzersetzt zwischen 185° und 215°, in der Hauptmenge von 190° bis 200°. Durch mehrfach wiederholte fractionirte Destillation lässt sich der von 197°—199° siedende Hauptbestandtheil leicht in grosser Menge und in genügender Reinheit isoliren. Die Elementaranalyse ergab folgendes:

1. 0,1671 Grm. Substanz gaben 0,4775 Grm. CO_2 = 77,92 % C und 0,1745 Grm. H_2O = 11,60 % H.
2. 0,1580 Grm. Substanz gaben 0,4505 Grm. CO_2 = 77,76 % C und 0,1652 Grm. H_2O = 11,62 % H.

	Berechnet für $C_{10}H_{18}O$:	Gefunden: 1.	2.
C	77,92	77,92	77,76 %
H	11,68	11,60	11,62 „ .

Der Körper hat also die Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$; er ist alkoholischer Natur. Es war von Interesse zu erfahren, ob dieser Alkohol, welcher im Verhältniss zur Essigsäure in auffallend reichlichen Mengen gewonnen werden konnte, nur in der Form von Estern in dem Lavendelöl enthalten ist, oder ob er auch im freien Zustande darin vorkommt. Zu diesem Zwecke wurde die im Lavendelöl befindliche Estermenge durch Verseifen mit einer alkoholischen Kalilösung von bekanntem Gehalt, und Zurücktitriren des nicht gebundenen

Alkalis bestimmt. Eine andere Probe desselben Lavendelöls wurde mit Essigsäureanhydrid längere Zeit gekocht, um den etwa darin enthaltenen freien Alkohol zu ätherifiziren. Das Produkt wurde durch Waschen mit Wasser und mit Sodalösung sowie daran anschliessende Destillation mit Wasserdampf gereinigt, und der Estergehalt des Destillats von Neuem, wie oben, bestimmt. Das so behandelte Oel hatte einen bergamottähnlichen Geruch angenommen, und ergab beim Verseifen eine weit höhere Esterzahl als das ursprüngliche Lavendelöl. Zur Bestimmung gelangte die im Vacuum zwischen 88° und 110° siedende Hauptfraction des Lavendelöls.

A. Selbst destillirtes Lavendelöl.

1. 1,4145 Grm. Oel entsprachen 0,0896 Grm. KOH = 0,3136 Grm. $CH_3COOC_{10}H_{17}$ = 22,16%.

2. 3,8528 Grm. Oel entsprachen 0,2408 Grm. KOH = 0,8428 Grm. $CH_3COOC_{10}H_{17}$ = 21,87%.

Dasselbe Oel lieferte nach dem Behandeln mit Essigsäureanhydrid folgende Zahlen:

1,3375 Grm. entsprachen 0,280 Grm. KOH = 0,980 Grm. $CH_3COOC_{10}H_{17}$ = 73,3%.

B. Französisches Lavendelöl.

2,4013 Grm. Oel entsprachen 0,235 Grm. KOH = 0,8225 Grm. $CH_3COOC_{10}H_{17}$ = 34,2%.

Nachdem das Oel mit Essigsäureanhydrid behandelt worden war, gab die Verseifung folgendes Resultat.

1,989 Grm. Substanz entsprachen 0,3808 Grm. KOH = 1,333 Grm. $CH_3COOC_{10}H_{17}$ = 67,0%.

Aus diesen Bestimmungen geht mit Sicherheit hervor, dass in den von uns untersuchten Lavendelölen neben dem Essigester und Buttersäureester des Alkohols $C_{10}H_{18}O$ auch der ungebundene Alkohol in beträchtlichen Mengen enthalten ist.

Ausser diesen wesentlichsten Bestandtheilen enthält das Lavendelöl, wie aus den Eigenschaften der höchstsiedenden Fractionen des verseiften Oeles zu schliessen ist, noch geringe Mengen von Geraniol und von Sesquiterpen.

In den unter 195° siedenden Antheilen des Lavendelöls scheint, neben Terpenen, in geringen Mengen noch ein sauerstoffhaltiger Bestandtheil, welcher beim Erhitzen an der Luft

ein eigenthümliches gallertartiges Condensationsprodukt liefert, vorhanden zu sein.

Wir haben uns mit Feststellung dieser Verbindungen nicht weiter beschäftigt, weil wir aus privaten Mittheilungen erfahren haben, dass die Herren Semmler und Tiemann ebenfalls mit der Untersuchung des Lavendelöls beschäftigt sind, und wir ihnen die weitere Erforschung dieses Gegenstandes gern überlassen, da der Hauptzweck unserer Arbeit – durch Kenntniss der wichtigsten Bestandtheile des Oels die Werthbestimmung des Handelsartikels zu ermöglichen — erreicht ist. Wir bemerken hier nur noch, dass wir weder Campher noch Cinneol im Lavendelöl auffinden konnten. Das Fehlen des letzteren ist praktisch von Wichtigkeit, da dasselbe nach Voiry[1]) einen Hauptbestandtheil des Spiköls, welches häufig zur Verfälschung des Lavendelöls dient, ausmacht.

Alkohol ($C_{10}H_{18}O$) des Lavendelöls.

Zur Vervollständigung der Kenntniss des Lavendelöls war es nothwendig, die Eigenschaften dieses Alkohols, welchen man als den Hauptbestandtheil des Oeles ansehen muss, zu studiren und festzustellen, ob derselbe mit einem der zahlreichen bekannten Körper gleicher Zusammensetzung identisch sei.

Der höchst charakteristische angenehme Geruch der Verbindung erinnert sehr an den des Linaloëöls; wir wurden dadurch auf die Vermuthung gebracht, dass der Lavendelalkohol und der Hauptbestandtheil des Linalonöls, welchen Semmler[2]) isolirt und Linalool genannt hat, ein und derselbe Körper sein möchten. Die a. a. O. mitgetheilten Eigenschaften des Linalools widersprachen dieser Annahme nicht, doch ist im Allgemeinen noch sehr wenig über die Eigenschaften des Linalools bekannt, und die vorhandenen Angaben genügen keineswegs zu einem sicheren Schluss auf Identität oder Verschiedenheit der beiden Alkohole. Wir haben deshalb Linalool aus Linaloëöl hergestellt und dasselbe in seinen Eigenschaften und Reactionen mit dem Lavendelalkohol verglichen.

[1]) Compt. rend. 1888, S. 551.
[2]) Ber. 24, 207.

Folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der physikalischen Eigenschaften beider Körper:

	Lavendelalkohol	Linalool Semmler[1])	Linalool Bertr. u. Walb.
Siedepunkt	197°—199°	195°—199°	197°—200°
Spec. Gew.	0,8725 bei 15°	0,8702 bei 20°	0,877 bei 15°
Brechungsindex bei 20° n/D	1,4640	1,4695	1,4630
Drehung des polaris. Lichtstrahls bei 100 Mm. Säule . . .	÷10° 35′	—	÷2°

Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur in der Stärke der Ablenkung des polarisirten Lichtstrahls, während alle anderen Eigenschaften genügend übereinstimmen, wenn man die Schwierigkeit der Reindarstellung derartiger Verbindungen in Betracht zieht. Da das chemische Verhalten beider Alkohole, wie aus den folgenden Untersuchungen hervorgeht, keinen Zweifel an ihrer Identität zulässt, so muss man annehmen, dass das Linalool in optisch verschiedenen Modificationen vorkommt.

In Chlorkohlenstoff gelöst, nimmt der Lavendelalkohol 4 Atome Brom unter Bildung eines flüssigen Bromids auf. Die gleiche Capacität zeigt nach Semmler das Linalool.

Bromwasserstoff und Chlorwasserstoff werden lebhaft absorbirt; die entstandenen öligen Verbindungen sind selbst im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar. Bei der Reaction wurde Wasseraustritt beobachtet, was darauf hindeutet, dass nicht nur Addition von Halogenwasserstoff, sondern auch Substitution des Hydroxyls durch Halogen stattfindet.

Die Analyse des bei 11 Mm. Druck und bei 118°—125° siedenden Chlorproduktes ergab folgendes:

0,8959 Grm. Substanz scheiden beim Kochen mit alkoholischer Silbernitratlösung 1,1562 Grm. AgCl ab, entsprechend 31,93 % Cl.

Berechnet für $C_{10}H_{18}Cl_2$ = 33,97 % Cl.

Mit Silberacetat oder mit alkoholischer Kalilösung setzt sich das Chlorid leicht um. Im ersteren Falle entsteht ein

dickflüssiges Acetat, im letzteren ein Oel, welches im Geruch an Geraniol und an Linalool erinnert. Beide Produkte waren jedoch nicht einheitlicher Natur.

Ester des Lavendelalkohols.

Die synthetische Darstellung des im Lavendelöl vorkommenden Essigesters aus den Componenten gelingt leicht, wenn man den Alkohol einige Stunden mit Essigsäureanhydrid kocht. Der durch Waschen mit Sodalösung und nachfolgende Destillation mit Wasserdampf gereinigte Ester besitzt einen höchst angenehmen, deutlich ausgesprochenen Bergamottgeruch. In der That ist dieser Ester, wie am Schluss dieser Abhandlung nachgewiesen werden soll, derjenige Bestandtheil des Bergamottöls, welcher diesem seinen charakteristischen Geruch verleiht. Der Ester ist bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt destillirbar, bei 11 Mm. siedet er zwischen 105°—108°.

Durch Erhitzen mit alkoholischem Kali liefert der Ester den Alkohol mit unveränderten Eigenschaften zurück.

Acetylbestimmung.

1. 1,9290 Grm. Ester verbrauchten 0,560 Grm. KOH, entsprechend 0,600 Grm. = 31,1 % Essigsäure.

2. 0,8654 Grm. Ester verbrauchten 0,252 Grm. KOH, entsprechend 0,270 Grm. = 31,2 % Essigsäure.

$CH_3COOC_{10}H_{17}$ enthält 30,6 % Essigsäure.

Es wurde das spec. Gew. der Hauptfraction 105°—112° (11 Mm.) des synthetischen Essigesters aus dem Alkohol des Lavendelöls bestimmt. Dasselbe betrug 0,912 bei 15°. Fraction 104°—110° (11 Mm.) des auf gleiche Weise aus dem Linalool des Linaloëöls bereiteten Esters besass das spec. Gew. 0,916 bei 15°.

Der auf analoge Weise gewonnene Propionsäureester ist ebenfalls eine angenehm riechende Flüssigkeit, er siedet bei 10 Mm. Druck gegen 115°.

2,2144 Grm. Ester verbrauchten 0,5936 Grm. KOH, entsprechend 0,7844 Grm. = 35,4 % Propionsäure.

Berechnet für $C_2H_5COOC_{10}H_{17}$: 35,2 % Propionsäure.

Ferner wurden noch der Buttersäure-, Valeriansäure- und Benzoësäureester, sämmtlich wohlriechende Flüssigkeiten, dargestellt. Der aus dem Linalool des Linaloëöls gewonnene

Essigester gleicht in seinen Eigenschaften vollkommen dem oben beschriebenen Ester des Lavendelalkohols.

Oxydation des Lavendelalkohols.

Der Alkohol wurde in Portionen von 30 Grm. mit einer Lösung von 40 Grm. $K_2Cr_2O_7$ und 50 Grm. Schwefelsäure in 350 Grm. Wasser unter fortwährendem Umschütteln oxydirt. Bei fleissigem Schütteln und Einhalten einer Temperatur von 80°—90° ist die Operation in $^1/_4$ Stunde beendet.

Das Oel wird von der grünen Flüssigkeit abgehoben, durch Schütteln mit Sodalösung von anhaftender Säure befreit und mit Wasserdampf destillirt. Die zuerst übergehenden Antheile enthalten noch viel unveränderten Alkohol. Der schwerer flüchtige Bestandtheil, welcher einen intensiven Citronengeruch besitzt, giebt beim Schütteln mit Natriumbisulfitlösung eine feste Verbindung. Aus diesem durch Waschen mit Aethylalkohol und Aether gereinigten Bisulfitsalz wurde das Oxydationsprodukt auf Zusatz von Natronlauge wieder abgeschieden und durch Destillation im Vacuum gereinigt.

Die Analyse ergab:

0,1733 Grm. Substanz gaben 0,5011 Grm. CO_2 = 78,86% C und 0,1662 Grm. H_2O = 10,65% H.

	Berechnet für $C_{10}H_{16}O$:	Gefunden:
C	78,95	78,86 %
H	10,52	10,65 „ .

Der Aldehyd $C_{10}H_{16}O$ ist eine durchdringend nach Citronen riechende Flüssigkeit, er siedet bei 10 Mm. Druck zwischen 105° bis 107°, besitzt bei 15° das spec. Gew. 0,898. Brechungsindex bei 19° n/D 1,495. Der Körper ist optisch inaktiv. Durch Einwirkung wasserentziehender Agentien wird aus dem Aldehyd Cymol ($C_{10}H_{14}$) gebildet. Wir erhielten diese Verbindung durch vierstündiges Erhitzen des Aldehyds mit 25 procent. Schwefelsäure auf 160°, und Destillation des Produktes mit Wasserdampf. Der erhaltene Kohlenwasserstoff siedet von 175°—177° und lässt sich durch Oxydation mit $KMnO_4$ in die für das Cymol charakteristische Oxyisopropylbenzoësäure vom Schmelzp. 155°—156° überführen. Ausserdem entsteht bei der Oxydation Terephtalsäure.

Das Linalool aus Linaloëöl verhält sich bei der Oxydation mit Chromsäuregemisch ganz wie der Lavendelalkohol.

Aus den mitgetheilten Daten geht hervor, dass der in beiden Fällen entstehende Aldehyd identisch ist mit dem wichtigsten Bestandtheil des Citronenöls, des Lemongrassöls und anderer äther. Oele, welcher von Schimmel u. Co.[1]) zuerst aufgefunden und Citral genannt wurde. Derselbe Körper entsteht, wie Semmler[2]) nachgewiesen hat, bei der Oxydation des Geraniols.

	Aldehyd aus Lavendelalkohol	Citral des Handels
Siedepunkt bei 10 Mm. Druck	105°--107°	105°—107°
Spec. Gew. bei 15° .	0,898	0,899
Brechungsindex n/D	1,495	1,489
Drehung des polaris. Lichts	optisch inactiv	optisch inactiv
	Durch Wasserentziehung entsteht Cymol ($C_{10}H_{14}$).	

Ganz anders gestaltet sich der Verlauf der Oxydation, wenn man milder wirkende Mittel, z. B. Kaliumpermanganat in sehr verdünnter Lösung, oder Wasserstoffsuperoxyd anwendet. In diesem Falle entstehen, augenscheinlich nach Analogie der G. Wagner'schen Arbeiten, Körper alkoholischer Natur, indem an Stelle der Doppelbindungen Hydroxylgruppen eintreten. Wir haben die diesbezüglichen Untersuchungen noch nicht zu Ende führen können, doch scheint es möglich, auf diesem Wege zu krystallinischen Verbindungen zu gelangen, welche vielleicht für den Nachweis derartiger Alkohole von Wichtigkeit werden können.

5 Grm. Lavendelalkohol wurden mit 300 Grm. Wasserstoffsuperoxydlösung unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erwärmt, bis alles Oel verschwunden war. Die sauer reagierende Lösung wird mit Soda neutralisirt und eingedampft. Durch Ausschütteln mit Aether lässt sich derselben ein farbloser Syrup entziehen, welcher nach längerem Stehen zu einem Krystallbrei erstarrt.

Auf einer Thonplatte abgesaugt, besassen die nadel-

[1]) Bericht von Schimmel u. Co. vom October 1888 u. April 1891.
[2]) Ber. 23, 3554 u. 24, 203.

förmigen Krystalle nach dem Reinigen mit Petroläther den Schmelzp. 110°—111°. Sie sind leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in Aether und Petroläther.

Beim Schütteln von Lavendelalkohol mit 1 procent. Kaliumpermanganatlösung tritt sofort Entfärbung ein. Nach dem Abfiltriren des Manganniederschlages wird die Flüssigkeit mit CO_2 gesättigt und auf ein kleines Volumen abgedampft. Man schüttelt mit Aether aus und erhält nach dem Verdunsten desselben einen in Wasser leicht löslichen neutralen Syrup, welcher nach wochenlangem Stehen noch nichts Festes ausgeschieden hat.

Einwirkung wasserentziehender Agentien auf den Alkohol $C_{10}H_{18}O$.

Durch Erhitzen mit $KHSO_4$, mit verdünnter Schwefelsäure u. dergl. wird dem Lavendelalkohol Wasser entzogen. Besonders einfach und bequem erfolgt die Abspaltung des Wassers bei Anwendung von Ameisensäure.

Gleiche Gewichtstheile Lavendelalkohol und Ameisensäure (spec. Gew. 1,22) werden in einem Kolben gemischt und auf 30° erwärmt.

Alsbald tritt eine kräftige Reaction ein, wobei die Temperatur auf 60° steigt und die Flüssigkeit sich in zwei Schichten sondert.

Die obere Schicht, welche den entstandenen Kohlenwasserstoff enthält, wird abgehoben und mit Wasserdampf destillirt. Obgleich die Reaction bei niedrigerer Temperatur vor sich geht, wie bei Anwendung anderer wasserentziehender Mittel, so entstehen dennoch stets beträchtliche Mengen polymerer Kohlenwasserstoffe, welche mit Wasserdampf nicht flüchtig sind.

Das Destillat wurde fünfmal mit Natrium fractionirt, und schliesslich zwei Fractionen, 1. von 177°—180° (Hauptmenge) und 2. von 180°—182°, aufgefangen.

Fraction 1 ist wesentlich Terpinen; aus derselben wurde das charakteristische Terpinennitrit, Schmelzp. 155°, leicht und in reichlichen Mengen erhalten.

Fraction 2 enthält Dipenten und giebt beim Bromiren Dipententetrabromid, Schmelzp. 125°.

Linalool aus Linaloëöl giebt mit wasserentziehenden Mitteln die gleichen Kohlenwasserstoffe, wie aus nachstehender Zusammenstellung hervorgeht.

	Kohlenwasserstoff Fraction 1 aus		Kohlenwasserstoff Fraction 2 aus	
	Lavendelalkohol	Linalool	Lavendelalkohol	Linalool
Siedepunkt	177°—180°	177°—180°	180°—182°	180°—182°
Spec. Gew.	0,853	0,853	—	0,855
Brechungsindex n_D bei 18°	1,4725	1,4766	—	1,4791
Schmelzpunkt des Nitrits	155°	155°	—	—
Schmelzpunkt des Tetrabromids . . .	—	—	124°—125°	124°—125°

Ueber Bergamottöl.

Der deutlich ausgesprochene Bergamottgeruch des Essigsäure-Linaloolesters führte uns zu der Vermuthung, dass diese Verbindung auch im Bergamottöl enthalten sei.

Diese Annahme erschien um so wahrscheinlicher, da uns aus Erfahrung bekannt war, dass das Bergamottöl beim Destilliren unter Abspaltung von Essigsäure zersetzt wird. Diese Beobachtung ist auch schon von Wallach[1]) gemacht worden. Derselbe Forscher hat ferner die Gegenwart von Limonen und Dipenten im Bergamottöl festgestellt.

Bei der Verarbeitung des Bergamottöls verfuhren wir in gleicher Weise, wie dies oben beim Lavendelöl angegeben ist.

Es wurden 4 Kilo Bergamottöl mit alkoholischem Kali verseift, die flüchtigen Bestandtheile mit Wasserdampf abdestillirt, die verbleibende alkalische Flüssigkeit mit überschüssiger Schwefelsäure destillirt, das Destillat neutralisirt und durch Umsetzung mit Silbernitrat das Silbersalz der flüchtigen Säure dargestellt; dasselbe erwies sich als essigsaures Silber.

[1]) Ann. Chem. 227, 190.

1. 0,3180 Grm. Silbersalz gaben 0,2043 Grm. Ag = 64,25 %.
2. 0,4478 Grm. Silbersalz gaben 0,2885 Grm. Ag = 64,42 %.

CH_3COOAg enthält 64,67 % Ag.

Das aus dem Verseifungsprodukt mit Wasserdampf abdestillirte Oel wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Es gingen zunächst grosse Mengen niedrig siedender Substanzen (Dipenten und Limonen) über, aus den höher siedenden Antheilen konnte ohne Schwierigkeit eine Fraction vom Siedepunkt 197°—199° isolirt werden. Dieselbe besitzt alle Eigenschaften des Linalools, nur die optische Drehung zeigt auch hier wieder wesentliche Abweichung. Dieselbe betrug bei 100 Mm. Säule ÷16° (Linalool aus Linalonöl ÷2°, dasselbe aus Lavendelöl ÷10°). Das spec. Gew. des Bergamottlinalools beträgt 0,872 bei 15°, Brechungsindex bei 18° $n/D = 1{,}4629$.

Beim Erhitzen des Alkohols mit Essigsäureanhydrid entsteht der nach Bergamott duftende Essigester. Bei der Oxydation wird Citral gebildet.

Die wesentlichsten Resultate der vorstehenden Untersuchungen sind, kurz zusammengefasst, folgende:

Der Hauptbestandtheil des französischen Lavendelöls ist ein Alkohol $C_{10}H_{18}O$ und Ester desselben, unter letzteren ist der Essigester weitaus vorwiegend.

Der Lavendelalkohol $C_{10}H_{18}O$ addirt 4 Atome Brom; mit HCl giebt er ein flüssiges Chlorid $C_{10}H_{18}Cl_2$; durch Oxydation mit Chromsäuregemisch wird er in Citral (Geranial) $C_{10}H_{16}O$ übergeführt.

Wasserentziehende Agentien spalten Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ aus dem Alkohol ab, unter denen Terpinen und Dipenten mit Sicherheit erkannt wurden.

Aus diesen Reactionen und aus den physikalischen Eigenschaften des Alkohols geht hervor, dass derselbe mit dem Linalool des Linaloëöls identisch ist.

Der Essigester des Linalools findet sich auch im Bergamottöl und bedingt dessen Geruch.

Leipzig, April 1892. Laborat. von Schimmel u. Co.

Zur Kenntniss des Aconitins;

von

Alex. Ehrenberg und C. Purfürst.

(Mittheilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der chemischen Fabrik von H. Trommsdorff in Erfurt.)

Das Aconitin ist bereits früher mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen und jetzt nach längerer Ruhepause wiederum in den Vordergrund des Interesses getreten, wie die Mittheilungen von W. R. Dunstan und W. H. Ince[1]), von E. Richards und F. A. Rogers[2]) und von Dunstan und Umney[3]) beweisen. Die in diesen Abhandlungen niedergelegten Resultate der Untersuchungen veranlassen uns, da der eine von uns sich schon längere Zeit mit diesem Gegenstande beschäftigt, zu einigen vorläufigen Mittheilungen. Es ist zu constatiren, dass sämmtliche Forscher, welche sich mit der Untersuchung des Aconitins beschäftigten, zur Aufstellung einer neuen Aconitinformel beigetragen haben, so dass es augenblicklich sechs verschiedene empirische Formeln dieser Verbindung giebt; von diesen kann die von Wright und Luff auf Grund einer eingehenderen Untersuchung aufgestellte den Anspruch auf grösste Glaubhaftigkeit machen, so dass zur Zeit der Ausdruck $C_{33}H_{43}NO_{12}$, von welchem derjenige Dunstan und Ince's $C_{33}H_{45}NO_{12}$ nicht wesentlich abweicht, als den thatsächlichen Verhältnissen entsprechend angesehen wird und in den Lehr- und Handbüchern Platz gegriffen hat. Bei einer Verbindung von so hohem Molekulargewicht, wie es das Aconitin besitzt, lässt sich über ein Mehr oder Weniger einiger Wasserstoffatome aus der Elementaranalyse allein ein Schluss nicht ziehen und die endgültige Aufstellung der richtigen Formel wird sich nur unter gleichzeitiger Zugrundelegung

[1]) Journ. Chem. soc. 1891, S. 271.
[2]) Chem. and Druggist 1891, 2, S. 187 u. 242.
[3]) Pharmac. Journ. Transact. 1892, S. 729.

der beim Abbau des complexen Körpers gewonnenen Spaltungsprodukte ermöglichen lassen. Wenn wir daher hier eine von der Wright und Luff'schen etwas abweichende Formel für das Aconitin zur Erklärung der bisher studirten Reactionen in Gebrauch ziehen, so geschieht dies, weil sie mit den von uns bisher gewonnenen Resultaten der Analyse und Spaltung am besten ins Einvernehmen zu bringen ist, aber ohne derselben etwa unbedingte Gültigkeit zusprechen zu wollen; wir versparen uns dies auf die Zeit, zu welcher aus dem experimentellen Materiale hinreichende Anhaltspunkte für Entscheidung dieser Frage gewonnen sind.

Das zu den Analysen verwendete Aconitin wurde aus grossen Mengen fabrikmässig hergestellten Präparates durch Umkrystallisiren aus Aether gewonnen, der Art, dass nur die mittleren Fractionen der Krystallisation zu diesen Versuchen verwendet wurden. Das reine Aconitin schmilzt bei 193°—194°, aber schon ganz minimale Mengen eines Zersetzungsproduktes, von welchem weiter unten die Rede sein wird, sind im Stande, den Schmelzpunkt um 10 und mehr Grade herabzudrücken, ohne dass man dies den Krystallen ansieht, da dieser Stoff dieselben wie ein Lack überzieht. Eine Reinigung des Aconitins durch Darstellung eines reinen Salzes und Wiederherstellung der Base aus diesem führt durchaus nicht zum Ziele, weil sich bei der Herstellung der Base aus dem Salze stets auch wieder das Zersetzungsprodukt mit bildet; man ist also auf vorsichtiges Umkrystallisiren aus Aether angewiesen. — Wir theilen vorläufig dem Aconitin die Formel $C_{32}H_{43}NO_{11}$ zu, um dieselbe den Umsetzungsgleichungen zu Grunde zu legen.

Analysen:

0,4913 Grm. Substanz gaben 1,1126 Grm. CO_2 und 0,303 Grm. H_2O = 61,76 % C und 6,85 % H.

0,5941 Grm. Substanz gaben 1,3564 Grm. CO_2 und 0,3695 Grm. H_2O = 62,26 % C und 6,9 % H.

0,4657 Grm. Substanz gaben 1,0589 Grm. CO_2 und 0,2932 Grm. H_2O = 62,01 % C und 6,99 % H.

0,7762 Grm. Substanz gaben 17,0 Ccm. N bei 12° und 761,5 Mm. Barometerstand = 2,60 % N.

0,1514 Grm. Substanz gaben 3,6 Ccm. N bei 18° und 751 Mm. Barometerstand = 2,70 % N.

Für die Formel $C_{32}H_{43}NO_{11}$ berechnen sich:

C = 62,22 %
H = 6,99 „
N = 2,28 „ .

Diese Formel erhielt eine Stütze durch die Ergebnisse der Methoxylbestimmung nach Zeisel's Methode; die Bestimmungen wurden in dem von Ehmann[1]) verbesserten, von Benedikt und Grüssner zusammengestellten Apparat vorgenommen.

0,2569 Grm. Aconitin gaben 0,4008 Grm. AgJ = 9,92 % CH_3 als Methoxyl.

0,2961 Grm. Aconitin gaben 0,4620 Grm. AgJ = 9,98 % CH_3 als Methoxyl.

0,2975 Grm. Aconitin gaben 0,4723 Grm. AgJ = 10,13 % CH_3 als Methoxyl.

Es ergiebt sich hieraus, dass das Aconitin 4 durch Jodwasserstoffsäure abspaltbare Methylgruppen enthält.

$C_{32}H_{43}NO_{11}$: Mol.-Gew. = 615,61.
$4CH_3$ = 59,88, entsprechend 9,73 % CH_3.

Für die Formel von Wright und Luff: $C_{33}H_{43}NO_{12}$ mit dem Mol.-Gew. 643,54 würden sich unter der Annahme der Gegenwart von 4 Methylgruppen 9,29 % Methyl berechnen.

Um zu constatiren, ob ausser Benzoësäure nur Methylgruppen abgespalten werden, wurden 20 Grm. Aconitin der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure von 1,7 spec. Gew. ausgesetzt, und das Reactionsprodukt der Destillation unterworfen; es wurde nur Jodmethyl gewonnen und durch seinen Siedepunkt von 45° identificirt.

Die Reaction vollzieht sich augenscheinlich nach der Gleichung:

$$C_{32}H_{43}NO_{11} + 4HJ + H_2O = C_{21}H_{31}NO_{10} + 4CH_3J + C_6H_5.COOH.^2)$$

Wird aus dem hinterbleibenden Reactionsprodukte die Jodwasserstoffsäure durch vorsichtiges Abdunsten zum grössten Theil entfernt, so resultirt zunächst ein gelb gefärbter Syrup; wird dieser mit absolutem Alkohol aufgenommen, durch Er-

[1]) Chem. Ztg. 1890, S. 1767.

[2]) Die später erwähnten Ergebnisse der Verseifung lassen es wahrscheinlich erscheinen, dass auch bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure auf Aconitin ausser Benzoësäure und Jodmethyl noch Essigsäure abgespalten wird; wir werden später hierauf zurückkommen.

hitzen völlig gelöst und durch Zusatz von etwas Kohle gereinigt, so erhält man bei der Abkühlung dieser Lösung undeutlich körnig-krystallinische, schwach gelb gefärbte Ausscheidungen. Auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol behält der Körper die gelbe Farbe bei und stellt augenscheinlich das jodwasserstoffsaure Salz einer jodirten Base dar, welches in ähnlichem Verhältniss zur jodfreien Verbindung steht, wie das Tropinjodür zum Tropin. Mit Chlorsilber behandelt, tauscht es ebenfalls nur ein Jod gegen Chlor aus und die Behandlung mit Silberoxyd führt zu complicirteren Zersetzungsprodukten, da das Silberoxyd augenscheinlich oxydirend wirkt und unter Spiegelbildung reducirt wird; auch ist das entstehende Produkt silberhaltig, was auf Entstehung eines Körpers von den Eigenschaften einer Säure hinweisen würde. Wir sind mit der Untersuchung dieser Verhältnisse beschäftigt.

Nach den Angaben von Wright und Luff[1]), welche auch neuerdings von Dunstan und Ince[2]) und von Dunstan und Umney[3]) bestätigt wurden, vollzieht sich die Spaltung des Aconitins beim Erhitzen mit Wasser auf 140° oder beim Kochen mit wässriger oder besser alkoholischer Alkalilauge nach der Formelgleichung:

$$C_{33}H_{43}NO_{12} + H_2O = C_7H_6O_2 + C_{26}H_{39}NO_{11}.$$

Nach der Ansicht von Dragendorff und Jürgens dagegen spaltet sich das Aconitin zunächst in Pikroaconitin und Benzoësäure und dieses dann weiter in Aconin, Methylalkohol und Benzoësäure.

Das Resultat unserer Untersuchungen über diese zweifelhaften Punkte ist nun folgendes:

Bei der Verseifung des Aconitins mit alkoholischer Alkalilauge oder durch Erhitzen mit Wasser in Einschmelzröhren auf 140°—150° erhält man eine neue Base unter Abspaltung von Benzoësäure und Methylalkohol sowie eines weiteren Säureradicals als Säure!

Diese Abspaltung ist bei der Einwirkung der alkoholischen Lauge eine vollständige, bei der Einwirkung des hoch erhitzten Wassers je nach der Dauer der Einwirkung eine mehr oder minder vollständige. Kocht man dagegen das Aconitin nur

[1]) Journ. Chem. soc. **31**, 146; **33**, 151; **35**, 387.

[2]) Pharm. Journ. Trans. **1891**, S. 857. [3]) Das. **1892**, S. 720.

mit Wasser am Rückflusskühler, bis vollständige Lösung eingetreten ist — was bei 10 Grm. Aconitin etwa nach 8–10 Stunden der Fall ist — so ist hauptsächlich Abspaltung von Benzoësäure und von Methylalkohol — und zwar auch dieses in zwei Phasen — die des zweiten Säureradicals aber nur in geringer Menge eingetreten. Diese Zwischenprodukte, welche wir, um keinen neuen Namen einzuführen, als „Pikroaconitin“ und „Napellin“ bezeichnen werden, wozu uns die Umstände zu berechtigen scheinen, dass in der That der erstere der beiden Körper einen ungemein bitteren Geschmack besitzt und dass beide in der Aconitwurzel schon präexistiren, sind in Aether leicht löslich, bilden Salze ähnlich dem Aconitin, lassen sich aber ziemlich schwer von einander trennen. Das Pikroaconitin und das Napellin bilden den Hauptbestandtheil des sogenannten amorphen Aconitins, welches als Handelswaare ein wechselndes Gemisch von Aconitin, Pikroaconitin und Napellin ist und sich daher auch als äusserst verschieden in seinen Wirkungen präsentirt. Kocht man, wie erwähnt, das Aconitin längere Zeit mit Wasser am Rückflusskühler, bis in der Hitze völlige Lösung eingetreten ist und lässt dann erkalten, so krystallisirt aus der Flüssigkeit eine neue Verbindung in schönen Nadeln aus; durch Einengen der Mutterlauge lassen sich noch erhebliche Mengen dieses Produktes isoliren. Dasselbe ist unter Abspaltung von Benzoësäure aus dem Aconitin entstanden und ist einfach das benzoësaure Salz der neuen Base, welche wir als Pikroaconitin bezeichnen:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C_{32}H_{43}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Pikroaconitin.}}{C_{25}H_{39}NO_{11}} + C_7H_6O_2.$$

Diese Umsetzung verläuft bereits beim Kochen des Aconitins ganz glatt, neben derselben geht entsprechend der längeren oder kürzeren Einwirkung eine weitere Spaltung einher, nämlich Abspaltung von Methylalkohol aus dem Pikroaconitin unter Bildung von Napellin:

$$\underset{\text{Pikroaconitin}}{C_{25}H_{39}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Napellin.}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + CH_3 . OH.$$

Die benzoësauren Salze beider Basen sind in ihren Eigenschaften nicht wesentlich von einander verschieden und lassen sich daher schwer von einander trennen, fractionirtes Krystallisiren führte bisher nicht zum Ziele.

Für benzoësaures Pikroaconitin $C_{25}H_{39}NO_{10} . C_7H_6O_2$ berechnet sich für $4CH_3$ = 9,47 % CH_3.

Für benzoësaures Napellin $C_{24}H_{37}NO_{10} . C_7H_6O_2$ berechnet sich für $3CH_3$ = 7,26 % CH_3.

Die Werthe, welche bei den Methoxylbestimmungen gewonnen wurden, liegen in der Mitte zwischen diesen beiden berechneten Werthen, würden also einem Gemisch der beiden Körper entsprechen:

0,2123 Grm. Substanz gaben 0,2661 Grm. AgJ = 8,00 % CH_3.
0,1593 Grm. Substanz gaben 0,2020 Grm. AgJ = 8,09 % CH_3.

Scheidet man aus diesem Salzgemische mit verdünnter Schwefelsäure die Benzoësäure ab, entzieht dieselbe mit Aether vollständig der Lösung und versetzt man dann diese Lösung nach Verjagen des gelösten Aethers mit Natriumcarbonat, so erhält man eine schwache Fällung, welche sich durch Aether ausschütteln lässt. Auf diese Weise lässt sich — allerdings auch nicht vollständig — eine Trennung der beiden Basen erzielen, indem man beim Ausziehen der schwach alkalischen Salzmasse mit Aether dann das Pikroaconitin ausziehen kann, während das Napellin — allerdings noch mit ersterem verunreinigt schon beim Schütteln der Flüssigkeit mit Aether in diesen übergegangen ist. Nach dem Trocknen, Abdestilliren und völligen Verdunsten des Aethers hinterbleibt in beiden Fällen eine amorphe, weisse, lockere Masse. Die Methoxylbestimmung im Pikroaconitin hatte folgendes Resultat:

0,1519 Grm. Substanz gaben 0,2738 Grm. AgJ = 11,51 % CH_3.
0,1531 Grm. Substanz gaben 0,2780 Grm. AgJ = 11,60 % CH_3.
Für Pikroaconitin: $C_{25}H_{39}NO_{10}$ berechnet sich 11,69 % CH_3.

Die Methoxylbestimmung in dem noch nicht ganz reinen Napellin ergab folgende Zahlen:

0,1478 Grm. Substanz gaben 0,2343 Grm. AgJ = 10,12 % CH_3.

Es hat also hier bereits eine Verschiebung zu Gunsten der Formel $C_{24}H_{37}NO_{10}$ mit 3 Methylgruppen stattgefunden, für welche sich 9,04 % CH_3 berechnen würden.

Wir hoffen durch Darstellung der Salze in Besitz der reinen Verbindung zu gelangen.

Die Lösung, welche beim Kochen des Aconitins entsteht, und welche benzoësaures Pikroaconitin und Napellin enthält, reagirt entsprechend der angegebenen Spaltung neutral, höchstens

ganz schwach sauer; die Flüssigkeit indessen, welche beim Erhitzen des Aconitins mit Wasser in Röhren auf 150° entsteht, reagirt sehr stark sauer; auch die Mutterlaugen von der Ausscheidung der benzoësauren Salze werden beim Eindunsten nach und nach stark sauer. Wenn sich nur ein Molekül Säure auf ein Molekül Aconin bilden würde, entsprechend dem früher von Wright und Luff und von Dunstan angegebenen Spaltungsweisen, so müsste die gebildete Benzoësäure durch das Aconin, welches selbst ja energisch alkalisch reagirt, neutralisirt werden; der Säureüberschuss aber weist darauf hin, dass bei länger andauernder Einwirkung eine weitere Säureabspaltung stattgefunden hat. Destillirt man das Reactionsprodukt mit Wasserdämpfen, resp. einfach unter Ersatz des verdampfenden Wassers, so erhält man ein stark saures Destillat, welches sich durch Schütteln mit frisch gefälltem reinen Silberoxyd neutralisiren lässt; das Filtrat schwärzt sich sofort beim Erwärmen unter Abscheidung von Silber, sodass es nicht unwahrscheinlich ist, dass hier Abspaltung von Ameisensäure stattgefunden habe, indessen erhält man nach dem Abfiltriren der Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen reducirten Silber und Einengen der Lauge ein zu warzenartigen Anhäufungen vereintes, in Nadeln krystallisirendes Silbersalz, welches sich beim Kochen mit Wasser nicht verändert. Dieses Silbersalz hinterlässt beim Glühen metallisches Silber und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1640 Grm. Substanz gaben 0,1033 Grm. Ag = 63,00 %.
0,2536 Grm. Substanz gaben 0,1534 Grm. Ag = 63,02 %.

Die Eigenschaft, beim Glühen metallisches Silber zu hinterlassen, ferner der stechende Geruch, den man sofort als für Essigsäure charakteristisch ansprechen möchte, weisen darauf hin, dass diese Säure hier vorliegt; ganz besonders deutlich tritt auch dieser Geruch auf, wenn man die Flüssigkeit, welche beim Erhitzen des Aconitins mit Wasser im Rohre auf 150° entsteht, mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, mit Aether ausschüttelt und diesen nun auf einem Uhrglase vorsichtig verdunstet; erwärmt man sofort nach Verflüchtigung des Aethers, das Uhrglas durch Auflegen auf die warme Handfläche, so ist der ungemein scharfe, stechende Geruch gar nicht zu übersehen — derselbe geht allerdings,

entsprechend der Flüchtigkeit der Säure, bald vorüber. Die bei der Analyse des Silbersalzes gewonnenen Resultate stimmen allerdings nicht genügend mit dieser Annahme überein, da sich für essigsaures Silber 64,64% Ag berechnen würden. Die Quantität des vorliegenden Salzes liess aber eine Reinigung durch Umkrystallisiren nicht aussichtsvoll erscheinen, wir werden daher nach Herstellung grösserer Mengen des Salzes die Frage entscheiden und auch gleichzeitig zu ermitteln suchen, ob die bei der Herstellung des Silbersalzes beobachteten Reductionserscheinungen auf gleichzeitige Abspaltung von Ameisensäure zurückzuführen sind, was insofern nicht recht wahrscheinlich erscheint, als die Abspaltung eines grösseren kohlenstoffhaltigen Complexes bisher nicht gut mit den analytischen Resultaten der Untersuchung des Endproduktes „des Aconins" in Einklang zu bringen sind. Bemerken wollen wir hier noch, dass beim Schütteln des Destillates mit Bleioxyd auch ein basisches Bleisalz erhalten wird, welches in Nadeln krystallisirt und beim weiteren Eindampfen der Lauge unter Abgabe von Säure sich in basischere Salze verwandelt.

Unter der Annahme der Abspaltung von Acetyl als Essigsäure aus dem Napellin würde sich diese Umsetzung durch folgende Gleichung wiedergeben lassen:

$$\underset{\text{Napellin}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Aconin.}}{C_{22}H_{35}NO_9} + C_2H_4O_2.$$

Unter der Annahme der Gegenwart von 3 Methoxylgruppen im Aconin würden sich berechnen 9,85% CH_3.

Die Resultate der Analyse waren folgende:

0,1576 Grm. Substanz gaben 0,2390 Grm. AgJ = 9,68% CH_3.

0,1969 Grm. Substanz gaben 0,3078 Grm. AgJ = 9,90% CH_3.

0,3949 Grm. Substanz gaben 0,8306 Grm. CO_2 und 0,2751 Grm. H_2O = 57,36% C und 7,74% H.

0,3524 Grm. Substanz gaben 9,3 Ccm. N bei 758 Mm. Bar. und 15° = 3,13% N.

Für die Formel $C_{22}H_{35}NO_9$ berechnen sich:

C = 57,75%
H = 7,67 „
N = 3,07 „

womit auch die früher von Wright und Luff erhaltenen Analysenresultate, nämlich: 57,75% C, 7,9% H — und allerdings weniger gut 2,4% N — recht wohl übereinstimmen.

Die Zersetzung des Aconitins durch Wasser oder Alkalien würde daher nach unserer vorläufigen Ansicht unter intermediärer Bildung von Pikroaconitin und Napellin als Endprodukt Aconin liefern nach folgenden Gleichungen:

$$\underset{\text{Aconitin}}{C_{33}H_{43}NO_{11}} + H_2O = \underset{\text{Pikroaconitin}}{C_{25}H_{39}NO_{10}} + \underset{\text{Benzoësäure.}}{C_7H_6O_2}.$$

$$\underset{\text{Pikroaconitin}}{C_{25}H_{39}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Napellin}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + \underset{\text{Methylalkohol.}}{CH_4O}.$$

$$\underset{\text{Napellin}}{C_{24}H_{37}NO_{10}} + H_2O = \underset{\text{Aconin}}{C_{22}H_{35}NO_9} + \underset{\text{Essigsäure.}}{C_2H_4O_2}.$$

Die Möglichkeit, aus dem Aconitin durch Kochen mit Wasser eine Methoxylgruppe zu eliminiren, würde dasselbe der Reihe der Säureäther zuweisen und das Aconitin sich somit hinsichtlich dieser Eigenschaft dem Cocaïn an die Seite stellen; das Aconitin präsentirt sich uns somit als Methyläther des Benzoylpikroaconitins oder Napellins und das Napellin mit grosser Wahrscheinlichkeit als Acetylaconin.

Bei der trocknen Destillation von Aconin mit Baryt wird ausser einer grösseren Menge von Kohlenwasserstoffen der Methanreihe auch Methylamin als flüchtiges, bei gewöhnlicher Temperatur nicht verdichtbares Produkt abgeschieden; dasselbe wurde in verdünnter Salzsäure aufgefangen und durch eine Platinbestimmung im Platindoppelsalze als Methylamin erkannt.

0,1515 Grm. Substanz hinterliessen 0,0626 Grm. Pt = 41,32 %.
0,8369 Grm. Substanz hinterliessen 0,3482 Grm. Pt = 41,61 %.
$(CH_3H_2NHCl)_2PtCl_4$ verlangt 41,68 % Pt.

Die bei der Destillation entstehenden verdichtbaren Produkte stellen ein dunkles, stark nach Chinolinbasen riechendes öliges Liquidum dar; dieses wurde zunächst mit verdünnter Salzsäure behandelt, um die basischen Stoffe von den Kohlenwasserstoffen zu trennen. Der nach häufigem Schütteln mit salzsaurem Wasser von basischen Stoffen befreite Antheil wurde in Aether aufgenommen, in dieser Lösung getrocknet und nach dem Abdestilliren des Aethers der Destillation unterworfen, der Hauptantheil ging bei 245°—250° über und besteht augenscheinlich aus einem paraffinartigen Kohlenwasserstoff. Die Ausbeute an diesem sowohl, als an den basischen Stoffen ist eine äusserst geringe, die nähere Untersuchung dieses Stoffes ist daher bis zur Beschaffung erheblicherer

Mengen dieses Destillates zurückgestellt. Der in HCl gelöste Antheil des Destillates wurde nach Abscheidung der im angesäuerten Wasser unlöslichen Stoffe eingeengt, die concentrirte Lösung der salzsauren Salze mit Alkali wieder zerlegt und die Base mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb eine stark nach Chinolin riechende Flüssigkeit, welche bei der Destillation erst bei 237°—240° zu sieden anfängt, sodass also die Gegenwart von Pyridin oder Homologen desselben ausgeschlossen ist.

Es stand uns von diesem Produkte nur eine geringe Menge zu Gebote, sodass eine weitere Reinigung für die Anstellung einer Analyse zunächst aussichtslos erschien; bei der Destillation ging indessen alles bis 245° über, die Eigenschaften lassen einen Zweifel ob Chinolin oder Tetrahydrochinolin vorliegt, da indessen das Oel nach Darstellung des salzsauren Salzes bei der Behandlung mit Kaliumnitrit unter Trübung ein Nitrosamin abscheidet, welches auch in seinem Verhalten bei directem Vergleiche mit dem aus Tetrahydrochinolin hergestellten Nitrosamin keinen wesentlichen Unterschied zeigte, so möchten wir uns der Ansicht zuneigen, dass hier in der That — vielleicht neben etwas Chinolin — Tetrahydrochinolin vorliegt. Wir sind damit beschäftigt, grössere Mengen des Oeles herzustellen, um einen Einblick in die thatsächlichen Verhältnisse zu gewinnen; jedenfalls aber geht aus den bisher gewonnenen Anhaltspunkten hervor, dass das Aconin ein Chinolinabkömmling und unter Berücksichtigung der Thatsache, dass es drei Methoxylgruppen enthält, wahrscheinlich der Methyläther eines mehrfach hydroxylirten Chinolins ist, ferner ist aus dem Auftreten des Methylamins zu schliessen, dass auch das N-Atom des Chinolins methylirt ist.

Weitere Anhaltspunkte für die Erkenntniss der Constitution scheinen sich zu ergeben bei der Untersuchung der Einwirkung von Reductionsmitteln auf das Aconin, besonders bei der Einwirkung von Zinn und Salzsäure, sowie durch das Studium der Oxydationsprodukte, unter welchen die Einwirkung des Wasserstoffsuperoxydes ebenfalls zu einem Chinolinabkömmling zu führen scheint. Wir werden in Kürze weitere Mittheilungen über diesen Gegenstand folgen lassen.

Erfurt, den 18. Mai 1892.

Ueber Nitro-β-Naphtole;

von

F. Gaess.

In meiner Abhandlung „Ueber Nitro- und Amidoderivate des β-Naphtoläthyläthers“[1]) habe ich zwei Nitro-β-Naphtoläthyläther von den Schmelzpunkten 72°—73° und 114° beschrieben und angegeben, dass bei der zum Zweck der Darstellung der Nitronaphtole vorgenommenen Behandlung mit alkoholischem Kali tiefer gehende Zersetzungen eintreten.

Ich habe die Nitronaphtole nunmehr durch Erhitzen der beiden Nitronaphtoläthyläther mit Salzsäure in essigsaurer Lösung darzustellen versucht, einstweilen aber nur beim α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther ein befriedigendes Resultat erzielt.

α_1—β_1-Nitronaphtol.

α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläther wurde in der 15 fachen Menge einer Mischung von 10 Theilen Eisessig mit 5 Theilen starker Salzsäure 6—8 Stunden lang auf 160°—170° erhitzt.

Die erhaltene, dunkelgelb gefärbte Lösung goss ich in kaltes Wasser, stumpfte die Säure, da das α_1-β_1-Nitronaphtol in Essigsäure ziemlich löslich ist, grösstentheils mit Alkali ab, liess zur völligen Abscheidung einige Zeit stehen und filtrirte.

Der Rückstand wurde mit wässrigem Ammoniak gelöst, die Lösung filtrirt, und das Filtrat mit Salzsäure versetzt, wodurch das α_1-β_1-Nitronaphtol in kleinen gelben Nädelchen ausgefällt wurde.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man es in langen goldgelben Nadeln vom Schmelzp. 144°—145°. Die Ausbeute ist befriedigend.

Die Analyse entsprach der Voraussetzung:

Berechnet auf $C_{10}H_5{}^{NO_2}_{OH}$:		Gefunden:
C	63,5	73,7 %
H	3,7	4,4 „
N	7,4	7,6 „.

Das α_1-β_1-Nitronaphtol löst sich in heissem Wasser ziem-

[1]) Dies. Journ. [2] 43, 25.

lich, in Alkohol, Aether, Chloroform, Aceton und Benzol leicht auf.

Es besitzt schwach saure Eigenschaften; das durch Auflösen in wässrigem Ammoniak erhaltene, leicht lösliche Ammoniaksalz zersetzt sich schon beim Stehen der wässrigen Lösung im Exsiccator unter Abscheidung des Nitronaphtols in langen Nadeln; das durch Einwirkung einer Aetzbarytlösung dargestellte Barytsalz wird durch Kohlensäure zerlegt. Auf Zusatz von Silbernitrat zur wässrigen Lösung des Ammoniaksalzes entsteht ein rothbrauner, voluminöser Niederschlag, der, besonders beim Erwärmen, zusammengeht, sich schwärzt und theils unter Abscheidung von metallischem Silber, theils unter Abspaltung von unverändertem Nitronaphtol sich zersetzt; im Filtrat konnte unverändertes Nitronaphtol nachgewiesen werden; infolge dessen ergaben einige, mit dem Silbersalz ausgeführte Analysen, stets einen viel zu hohen Silbergehalt.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem essigsauren Natron und Weiterverarbeitung des Reactionsproduktes in gewöhnlicher Weise wurde das Acetylderivat des Nitronaphtols gewonnen und durch Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol in langen, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzp. 101°—102° erhalten.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Zusammensetzung:

	Berechnet auf $C_{10}H_6\overset{NO_2}{}OC_2H_3O$:	Gefunden:
N	6,06	6,15 %.

Das α_1-β_1-Nitroacetylnaphtol ist in Aether und Alkohol leicht, in heissem Wasser etwas und in kaltem schwer löslich.

Einwirkung von Salzsäure auf β-β_1-Nitronaphtoläthyläther.

Während die Umsetzung des α_1-β_1-Nitronaphtoläthyläthers durch eine Lösung von Chlorwasserstoff in Essigsäure befriedigend verlief, war dies beim β-β_1-Nitronaphtoläthyläther nicht der Fall.

Lässt man die oben angewandte Mischung von Salzsäure und Eisessig bei 160°—170° auf das β-β_1-Nitronaphtoläthyläther einwirken, so findet die Abspaltung der Aethylgruppe nur sehr unvollständig statt, erhitzt man aber höher, so tritt weit gehende Zersetzung ein.

Da ich die unvollständige Umsetzung, sowie die Zerstörung des Nitronaphtoläthyläthers dem Wassergehalt der verwendeten Mischung zuschreiben zu müssen glaubte, so versuchte ich durch Anwendung einer Auflösung von 15 Thln. Chlorwasserstoff in 85 Thln. Eisessig zum Ziele zu gelangen, aber auch hierdurch wurden nur unbefriedigende Ergebnisse erzielt.

Durch 8—10stündiges Erhitzen auf 170°—180° findet sehr unvollständige Umsetzung, bei Einhaltung einer Temperatur von 200°—210° aber neben der Bildung von Nitronaphtol diejenige eines Chlornitronaphtols statt. Die Verarbeitung des aus der Einwirkung des Chlorwasserstoffs auf den Nitronaphtoläthyläther hervorgegangenen Produktes geschah in der oben angegebenen Weise.

Zur Reinigung wurde aus wässrigem Alkohol oder aus ca. 40procent. Essigsäure umkrystallisirt, wodurch es nach und nach gelang, ein niedriger schmelzendes chlorfreies und ein höher schmelzendes chlorhaltiges Nitronaphtol zu erhalten.

Indessen waren die erhaltenen Quantitäten so gering, dass eine eingehende Untersuchung unmöglich war, und ich möchte daher meine Angaben nur als vorläufige angesehen wissen.

Das β-β_1-Nitronaphtol krystallisirt aus Wasser, wässrigem Alkohol und verdünnter Essigsäure in gelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 156°—158° gefunden wurde.

Eine Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

	Berechnet auf $C_{10}H_6\overset{NO_2}{OH}$:	Gefunden:
N	7,4	7,5 %.

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron erhielt ich eine in farblosen Nadeln krystallisirende Acetylverbindung, deren Schmelzpunkt bei 151°—152° gefunden wurde; zur Analyse reichte die Substanz nicht aus. Von dem gechlorten Nitronaphtol standen mir noch geringere Mengen zur Verfügung als vom Nitronaphtol.

Eine allerdings nur mit 0,0478 Grm. Substanz vorgenommene Chlorbestimmung stimmt nahezu auf ein Monochlornitronaphtol:

	Berechnet auf $C_{10}H_5\overset{NO_2}{\underset{Cl}{OH}}$:	Gefunden:
Cl	15,88	16,11 %.

Das erhaltene Chlor-β-β_1-Nitronaphtol krystallisirt in gelben Nädelchen, welche in wässrigem Alkohol und Essigsäure etwas schwerer löslich sind als das β-β_1-Nitronaphtol und bei 192° schmelzen.

Freiburg i. B., im Mai 1892.